

REC'D 01 OCT 1999

PCT/JP99/04145

WIPO PCT

JP99/4145

日 本 国 特 許 庁

17.09.99

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第219187号

出 願 人

Applicant (s):

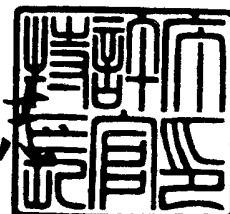
日本電気株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 建 彦



出証番号 出証特平11-3036606

【書類名】 特許願

【整理番号】 34001797

【提出日】 平成10年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 27/04

【発明の名称】 金属酸化物誘電体膜の気相成長方法

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 辰巳 徹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 山下 篤

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100070219

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 若林 忠

    【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

    【識別番号】 100100893

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

    【識別番号】 100088328

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物誘電体膜の気相成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上への有機金属材料ガスを用いた金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、真空容器内に配した基板を加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torr以下で成膜することを特徴とする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 2】 前記成膜時の基板の温度が、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 3】 前記真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-4}$ Torr以上 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 4】 前記酸化ガスが、二酸化窒素ガスを含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 5】 前記有機金属材料ガスおよび／または前記酸化ガスのガス供給条件を制御し、前記金属酸化物誘電体膜が所定の組成及び結晶構造になるような自己制御性をもったガス供給条件にて成膜することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 6】 キャリアガスを使用せずに、前記有機金属材料ガス及び酸化ガスの流量を直接制御し、前記真空容器内に導入することを特徴とする請求項 5 記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 7】 前記金属酸化物誘電体膜が、P Z T 膜または B S T 膜である請求項 1～6 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 8】 前記基板は、少なくとも P t、I r、R u、I r O<sub>2</sub>、R u O<sub>2</sub>、T i N、W N のいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極が形成されており、その基板上に金属酸化物誘電体膜を気相成長させる請求項 1～7 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 9】 前記基板は、A l 配線が形成されており、その基板上に金属酸化物誘電体膜を気相成長させる請求項 1～8 のいずれかに記載の金属酸化物誘

電体膜の気相成長方法。

【請求項 10】 前記真空容器の内壁の温度が、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上で、かつ有機金属材料ガスが分解する温度以下であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【請求項 11】 半導体基板上に MOS 型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記 MOS 型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が  $1 \times 10^{-4}$  Torr 以上  $1 \times 10^{-2}$  Torr 以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$  以下保ち、金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 半導体基板上に MOS 型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記 MOS 型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が  $1 \times 10^{-4}$  Torr 以上  $1 \times 10^{-2}$  Torr 以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$  以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 半導体基板上に MOS 型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に

前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$ Torr以上 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項14】 容量下部電極層を形成する前に最後の形成した金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に層間絶縁膜を形成する工程と、この層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程とを少なくとも1回繰り返し、前記容量の下層に形成するアルミ配線を多層化したことを特徴とする請求項13記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は容量素子を有する半導体装置の製造方法に関し、特に有機金属材料ガスを用いた、半導体集積回路のキャパシタもしくはゲートに用いられる高誘電体膜、強誘電体膜の成膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、強誘電体容量を利用した強誘電体メモリーや、高誘電体容量を利用したダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー(DRAM)等が活発に研究開発されている。これらの強誘電体メモリー及びDRAMは選択トランジスタを備えており、該

選択トランジスタの一方の拡散層に接続された容量をメモリセルとして情報を蓄えている。強誘電体容量は容量絶縁膜として $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下「PZT」と呼ぶ)等の強誘電体膜を用いており、強誘電体を分極させることにより不揮発性の情報を蓄えることができる。一方、高誘電体容量は、容量絶縁膜として $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (以下「BST」と呼ぶ)等の高誘電体薄膜を用いているため、容量のキャパシタンスを高めることができ、素子を微細化することが可能になる。

## 【0003】

半導体素子にこの様なセラミック材料を使用する上で、下部電極となる導電膜上に、この様なセラミック材料を結晶性良く薄膜で堆積することが極めて重要である。薄膜の堆積方法として従来ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法が報告されている。

## 【0004】

ゾルゲル法は、有機溶剤に溶かした有機金属材料をスピコート法によって、下部電極を形成したウエハー上に塗布し、酸素中アニールによって結晶化させる方法である。この方法では、固相内で結晶化が起こるために、結晶化に必要な温度は非常に高く、金属酸化物誘電体膜がPZTの場合、十分な強誘電体特性を示す結晶化温度は600℃であり、BSTの場合、十分な高誘電体特性を示す結晶化温度は650℃である。このときの結晶の配向性も不揃いであるといった欠点を有する。

さらに、ゾルゲル法は大口径ウエハーに対応するのが難しく、また、段差被覆性が悪く、デバイスの高集積化には向かない。

## 【0005】

次にスパッタ法は、ターゲットとして、成膜するセラミックスの焼結体を用い、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ プラズマを用いた反応性スパッタによって、電極を形成したウエハー上に成膜し、その後、酸素中アニールによって結晶化を行う方法である。ターゲットを大口径化することによって均一性が得られ、プラズマ投入パワーを上げることによって十分な成膜速度が得られる。しかし、スパッタ法においても、結晶化に高温を要するといった欠点を有し、金属酸化物誘電体膜がPZTの場合、十分な強誘電体特性を示す結晶化温度は600℃であり、BSTの場合、十分な高誘電体特性を示す結晶化温度は650℃である。さらに、スパッタ法では組成が、ターゲット

の組成によってほとんど決まってしまうために、組成を変化させるにはターゲットの交換が必要であり、工程的に不利である。

## 【0006】

次にCVD法は、原料をガスの状態で真空容器に輸送し、成膜するものである。CVD法は、大口径ウエハーにおける均一性及び表面段差に対する被覆性に優れ、ULSIに応用する場合の量産化技術として有望であると考えられる。金属酸化物誘電体膜の構成元素である金属はBa、Sr、Bi、Pb、Ti、Zr、Ta、Laなどで、適当な水素化物、塩化物が少なく、気相成長法には有機金属が用いられる。しかし、これらの有機金属は蒸気圧が低く、室温では固体もしくは液体のものが多く、キャリアガスを使った輸送方法が用いられている。

## 【0007】

図2は、キャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示した模式図である。恒温槽201、ボトル202、ボトル内に用意された有機金属材料203、Ar、N<sub>2</sub>等の不活性なキャリアガスの供給パイプ204、キャリアガスのマスフローコントローラ210、キャリアガスによって輸送される有機金属材料ガスの供給パイプ205、加熱機構206を備えた成長室207、ガスの排気口209等からこの装置は構成される。

## 【0008】

ボトル内に用意された有機金属材料203は、例えばストロンチウムビスジピバロイルメタナートSr(DPM)<sub>2</sub>やバリウムビスジピバロイルメタナートBa(DPM)<sub>2</sub>や鉛ビスジピバロイルメタナートPb(DPM)<sub>2</sub>あり、常温では固体もしくは液体状態を保持している。この装置を用いたCVD法では、これらの有機金属材料を、ボトル202の中で昇華させて、供給パイプ204より供給されたキャリアガスに同伴させて、成長室207に供給することで、加熱されたウエハー208上に成膜する。このときの成膜中の圧力は大気圧もしくは数Torr程度の減圧である。

## 【0009】

しかしながら、このような方法をとる場合、キャリアガス中の有機金属材料ガス流量を定量化し、かつ正確に流量を制御することが困難であるといった欠点がある。すなわち、キャリアガス中には、恒温槽202の温度で決定される飽和蒸気圧以上の有機金属原料ガスが含まれ、この流量はキャリアガス流量だけでなく、



原料固体の表面積、恒温槽の温度等に依存するためである。また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4175ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32(1993)P.4175)に掲載の、この成膜方法を用いたPTO (チタン酸鉛:  $\text{PbTiO}_3$ ) の成膜についての記述によれば、PTOの成膜温度は570℃とやはり非常に高温であり、また、配向性も揃っていないといった欠点を有する。

## 【0010】

減圧下で基板に反応性分子を供給し、薄膜を成膜する方法について、特開平5-251355号公報に記載がある。該公報の成膜方法は、ガス利用効率の向上と膜厚均一性の向上を目的としており、供給した反応ガスに含まれた分子の平均自由行程が真空容器内における基板と真空容器の真空側露出壁との最短距離よりも長くなるように真空容器内の圧力を設定するガスを用いた薄膜作成方法について開示している。該公報においては、分子の平均自由行程 $d(\text{m})$ とガスの温度 $(\text{K})$ 、ガスの圧力 $P(\text{Pa})$ 、ガス分子の直径 $D(\text{m})$ との関係について記載しており、その関係は、 $d = 3.11 \times 10^{-24} \times T / (P \times D^2)$ に示されているように平均自由行程はその分子の直径の自乗に反比例する。有機金属材料ガスの分子の直径は、該公報に示されている $\text{Si}_2\text{H}_6$ 分子の直径よりも10倍以上も大きいため、有機金属材料ガスの平均自由行程は $\text{Si}_2\text{H}_6$ 分子の平均自由行程の1/100以下になる。したがって、特開平5-251355号公報に開示された方法では、装置上、製造可能な距離を基板と真空容器の真空側露出壁との間にとった場合、真空容器内の圧力を $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 以下に設定しなければならない。

## 【0011】

金属酸化物誘電体膜を成膜する場合、酸化ガスを導入し、有機金属材料によって供給される金属を十分に酸化する必要がある。 $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 以下のような希薄な雰囲気では、酸化が十分に起こらず結晶性が悪化するという問題点がある。さらに、 $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 以下のような希薄な雰囲気では、原料の基板表面への供給量が少なく、成膜速度が遅く、半導体装置の製造方法として用いた場合、コストがかかりすぎるといった問題点がある。従って、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等の直径の小さな分子では有効であるとしても、大きな分子を扱い、しかも十分酸化しなければならない金属酸化物誘電体膜の成膜へ適用は難しい。また、開示されている基板温度も、7

00℃程度と非常に高く、比較的低温での成膜が要求される本用途には向かない。また、金属酸化物誘電体膜の重要な要求特性である膜の配向性について全く記載されていない。

## 【0012】

これまでの強誘電体メモリー及びDRAMの形成においては、上記のような成膜方法が用いられているが、酸素雰囲気中で600℃程度以上の高温加熱が不可欠であり、また配向性の制御を行うことも困難であった。

## 【0013】

さらに、半導体装置の構造的な側面について説明すると、強誘電体容量及び高誘電体容量を機能させるためには、選択トランジスタの拡散層に容量のどちらか一方の電極を電氣的に接続する必要がある。従来より、DRAMにおいては、選択トランジスタの一方の拡散層に接続されたポリシリコンを容量の一方の電極とし、該ポリシリコンの表面に容量の絶縁膜として $\text{SiO}_2$ 膜や $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜等を形成し、容量とする構造が一般的である。しかしながら、セラミック薄膜は酸化物であるため、ポリシリコンの表面に直接形成しようとするするとポリシリコンが酸化されるため、良好な薄膜を形成することができない。そのため、1995シンポジウム・オン・ブイエルエスアイ・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ(1995 Symposium on VLSI Technology Digest of technical Papers)pp.123ではAl等からなるメタルの局所配線により、容量上部電極と拡散層とを接続するセル構造が述べられている。また、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest)1994, p.843には、ポリシリコン上にTiNバリアメタルを用いてPZT容量を形成する技術が述べられている。DRAMについては、例えば、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest)1994, p.831には、ポリシリコンプラグ上に形成された $\text{RuO}_2/\text{TiN}$ 下部電極上にSTO(チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )薄膜を成膜し、容量を形成する技術が述べられている。

## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような成膜方法には以下の問題点がある。第一の問題点は、金属酸化物誘電体膜の結晶化温度が600℃以上と高くインターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest)1994, p.843に示されているようにTiNをバリアメタルとして用いたとしても、TiNの酸化は避けられず、コンタクト抵抗が増えるという点である。さらにプラグの材質を、ポリシリコンに変えてWやAlといった金属にすることも困難である。Wは酸化しやすく、Alは融点を超えるからである。それぞれの金属の実質的な上限温度は、TiNについては約500℃、W、Alは約450℃である。

## 【0015】

ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn .J.Appl.Phys. Vol.32(1993)P.4057)では、スパッタ法においてターゲットを多元にして、それぞれの構成金属酸化物を用い、同時スパッタすることによって組成を制御し、PZTの結晶化温度を415℃と下げる方法が開示されている。しかしながら、スパッタ法では段差被覆性が悪く、スタック型もしくはトレンチ型容量の側壁部に成膜することが難しいという問題があり、半導体集積回路の容量製造技術に対しては解決策となり得ない。

## 【0016】

第二の問題点は、薄膜化したとき誘電体膜の特性が劣化する点である。高速化、微細化を行うためには電源電圧の減少が必須であり、容量絶縁膜に必要な電界を与えるために、金属酸化物誘電体膜容量絶縁膜の薄膜化が必要である。図3はPt上にゾルゲル法を用いてPZT膜を成膜したときの膜厚と自発分極 $2P_r$ を示したものである。膜厚が200nm以下になると急激に自発分極値が減少していることが分かる。同様な現象はBSTにおいても観察されている。CVDによってRuO<sub>2</sub>上に形成したBST膜の誘電率は50nmから急激に減少するという問題がある。これは、下部電極界面近傍の結晶性が悪いことに起因する。以上の問題より、従来の成膜方法では、容量絶縁膜の薄膜化をはかり、電源電圧を下げることは難しい。

## 【0017】

第三の問題点は、膜の配向性をコントロールできないという点である。配向性を揃えることには次の利点がある。第一は多結晶の粒界が連続となり、リーク電流が下がることである。第二は分極方向を電界方向に揃えることによって誘電率の増加、自発分極の増加を測ることができることである。

## 【0018】

ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn .J.Appl.Phys. Vol.32(1993)P.4057)には、スパッタ法においてMgO(100)もしくはPt(100)/MgO(100)単結晶基板上では、PZTはエピタキシャル成長し、強く(001)配向することが述べられている。しかしながら、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>のように(111)に配向した多結晶状のPt上に成膜すると配向性がそろわないことも述べられており、半導体集積回路の容量電極が多結晶であることを考えると、この方法もまた、解決策とはなり得ない。

## 【0019】

第四の問題点は、成膜中の塵の吸着の問題である。従来の成膜方法であるゾルゲル法、スパッタ法、CVD法はいずれも、成膜にともなって、装置内壁部、もしくはウエハーを保持するサセプター部等に、原料もしくは生成物が付着し、これが剥がれてウエハー表面に付着し、その後のデバイス形成を阻害するという問題が発生する。例えば、ゾルゲル法では、スピンコーティング時に、原料溶液が装置内壁に飛散し、それが乾燥した膜の破片がウエハー表面に付着する。また、スパッタ法では、スパッタされたターゲットの材料が、装置内壁に付着して、これが剥離、飛散し、ウエハー表面を汚染する。CVD法では、特に壁の温度を上げることによって中に置かれたウエハーを加熱するファーネスタイプのものでは、加熱された壁において有機金属材料ガスが分解して、分解物が飛散しウエハー表面を汚染する。

## 【0020】

以上のように、プラグ上への金属酸化物誘電体の薄膜容量の形成や多層メタル配線構造上への金属酸化物誘電体膜薄膜容量形成については解決すべき問題点が多く、従来のDRAMやフラッシュメモリーのように、セル面積を容易に縮小できないため、集積度は低いままにとどまっていた。

## 【0021】

本発明は、上記のような従来の金属酸化物誘電体膜の容量絶縁膜形成方法における問題点に鑑みてなされたものであり、配向性、結晶性ともに優れた金属酸化物を、プラグ上に低温で形成することを可能にする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法を提供することを目的とし、さらに、この気相成長方法を用いて微細化され、高集積化され、多層メタル化された半導体装置を提供することを目的とする。

## 【0022】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上への有機金属材料ガスを用いた金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、真空容器内に配した基板を加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下で成膜することを特徴とする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

## 【0023】

この気相成長時の基板の温度については、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。また、真空容器内の全圧については、実質的な成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$  Torr以上で成膜すること好ましい。

## 【0024】

さらに本発明の一態様においては、前記酸化ガスが、二酸化窒素ガスを含むことを特徴とする。

## 【0025】

さらに本発明の一態様においては、前記有機金属材料ガスおよび／または前記酸化ガスのガス供給条件を制御し、前記金属酸化物誘電体膜が所定の組成及び結晶構造になるような自己制御性をもったガス供給条件にて成膜することを特徴とする。

## 【0026】

本発明においては、キャリアガスを使用せずに前記有機金属材料ガス及び酸化ガスの流量を直接制御し、前記真空容器内に導入することが好ましい。

【0027】

さらに本発明の一態様においては、前記金属酸化物誘電体膜が、PZT膜またはBST膜であることを特徴とする。

【0028】

さらに本発明の一態様においては、基板として、少なくともPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNのいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極が形成されている基板を用いる。

【0029】

さらに本発明の一態様においては、基板として、Al配線が形成されている基板を用いる。

【0030】

さらに本発明の一態様においては、前記真空容器の内壁の温度が、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上で、かつ有機金属材料ガスが分解する温度以下であることを特徴とする。

【0031】

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガスを用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$ Torr以上 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^\circ\text{C}$ 以下保ち、金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

【0032】

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋

めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターンニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターンニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$ Torr以上 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターンニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0033】

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$ Torr以上 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0034】

上記のアルミ配線は、多層化されていても良い。

## 【0035】

発明者は、容量電極上への有機金属材料ガスを用いて金属酸化物誘電体膜を形成する際に、成膜時の全圧を $1 \times 10^{-2}$ Torr以下にすることにより、低温での成膜

が可能であること、さらに高度に配向した膜の成膜が可能であることを見出した。

#### 【0036】

すなわち上記圧力範囲では、450℃以下であっても、ほぼ100%のPZTが、PZT(100)の方位に配向していることを見出した。この温度は、従来方法の成膜温度と比べて、150℃程度以上の低い成膜温度である。したがって、例えば、コンタクトプラグ中に形成されたWやTiN等の酸化や、基板上に形成されたAl配線の融解をおこすことなく膜形成することが可能である。したがって、本願発明の気相成長方法によれば、TiN、W層やAl配線の形成された半導体基板上にも配向性の揃った金属酸化物誘電体膜を形成することが可能となる。

#### 【0037】

温度を高温に上げなくても配向の揃った結晶が生成する理由として、本願発明者は、以下のように推定している。本願発明者は、配向性の揃った結晶が生成するか否かは、有機金属材料ガスと酸化ガスとの分子の衝突頻度に依存すると考える。すなわち、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torr以上になると、有機金属材料ガスの分子と酸化ガスの分子が、基板に到達する前に多数回の衝突を繰り返してしまい、組成の制御されていない微結晶が生成してしまい、この微結晶が結晶構造を崩す原因となり、 $1 \times 10^{-2}$ Torr以下の圧力範囲であれば、この微結晶の生成を実質的に抑えることができ、低温でも結晶構造は揃いやすいと考えている。

#### 【0038】

しかしながら、実用的な成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$ Torrより高い圧力で成膜することが好ましく、さらには、 $1 \times 10^{-3}$ Torrから $1 \times 10^{-2}$ Torrの圧力範囲で成膜することが最も好ましい。

#### 【0039】

ここで、有機金属材料ガスとは、所望の強誘電体膜または、高誘電体膜を容量電極上に形成する際に必要な有機金属の原料ガスであり、例えばPZT膜であれば、鉛ビスジピバロイルメタナート( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、テトラターシャリーブトキシジルコン( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )、テトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )等のガスが一例として挙げられる。例えば、BST膜であれば、バリウムビスジピバロイルメタナート(



Ba(DPM)<sub>2</sub>、ストロンチウムビスジピバロイルメタナート(Sr(DPM)<sub>2</sub>)、テトライソプロポキシチタン(Ti(OiPr)<sub>4</sub>)等のガスが挙げられる。

## 【0040】

さらに、発明者は、真空容器内のガスの全圧が低くなればなるほど、面内の膜厚分布が均一になることを見出した。特に全圧を $1 \times 10^{-2}$ Torr以下にすることにより、6インチウエハーでは、面内均一性（最大膜厚と最低膜厚の差）が、約5%と高度に制御できることを見出した。

## 【0041】

また、発明者は、段差被覆性と真空容器内のガスの全圧との関係についても検討を行った。試験的に高さ500nm、幅500nmの溝を有する基板に成膜し、溝の上面膜厚と側面膜厚との比をとり、段差がある状態での膜厚均一性（段差被覆性）について検討を行った結果、全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torr以下であれば、膜厚比が、0.75を超え、非常に高い段差被覆性があることを確認した。

## 【0042】

酸化ガスは、有機金属材料ガスが十分酸化された状態で容量膜上に堆積していくために必須の成分である。この酸化ガスの種類は、個々の有機金属材料ガスが、容量電極表面で還元され、合金化するといった不具合を防ぐように原料ガスにあわせて適宜選択できる。例えばO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、オゾン、酸素ラジカル、酸素イオンといったガスが挙げられるが、酸化力が強いほうが好ましく、例えば、NO<sub>2</sub>が好ましい。

## 【0043】

このように酸化ガスは、有機金属材料ガスに対して酸化力があるため、それぞれのガスを定量的に真空容器に導入するためには、それぞれが接触しないように別々に導入することが必要である。

## 【0044】

有機金属材料ガス、酸化ガスのそれぞれ、またはそれらガス両方のガス供給条件を制御し、金属酸化物誘電体膜が所定の組成及び結晶構造になるような自己制御性をもったガス供給条件にて成膜することが可能である。

## 【0045】

有機金属材料ガス、及び酸化ガスのそれぞれの原料の流量比については、結晶構造が自発的にペロブスカイト型結晶構造をとるような自己制御性をもった流量比があり、その範囲で流量制御を行うことが可能である。また酸化ガスの流量についても、流量が少ないと有機金属材料ガスに対する酸化力が不十分で、金属そのものが析出することもあり、有機金属材料ガス同様、配向の揃ったペロブスカイト型結晶構造をとる流量範囲で制御しながら成膜することが好ましい。

## 【0046】

有機金属材料ガスの真空容器への導入方法については、キャリアガスを用いずに、直接に流量を制御し導入することが好ましい。すなわち、結晶成長に無関係なガスを導入することにより、成膜中の全圧が上昇し、配向の揃ったペロブスカイト型結晶構造ができにくくなり、成膜した金属酸化物誘電体膜が十分な強誘電体特性、高誘電体特性を発現しない。キャリアガスを用いずに直接に流量を制御する方法としてマスフローコントローラによる流量の制御が挙げられる。

## 【0047】

真空容器については、その内壁が、有機金属材料ガスが、十分な蒸気圧をもつ温度以上で、分解する温度以下に制御されていることが好ましい。この理由は、真空容器の内壁に有機金属材料ガス及びその分解物が、付着を起こさないためで、膜厚の面内均一性及びパーティクルの抑制に効果がある。

## 【0048】

## 【発明の実施の形態】

以下、図を示しながら本発明にかかる実施形態について説明する。

## 【0049】

本願発明で用いる薄膜気相成長装置の一例について概略図を図4に示す。本装置は交換室101、真空容器102、原料供給系103よりなり、交換室には複数枚の8インチウエハーが収納できる。真空容器と交換室の間には2重のゲートバルブ104を設け、ゲートバルブ間はポンプによって排気されている。また、真空容器と交換室間のウエハー移動のためにウエハー搬送機構105が設けられている。このような構成を取ることで、真空容器を大気に曝すことなくウエハーの交換、移動が可能である。また、ゲートバルブを2重に入れることによりバルブシール面へ

の原料の付着を抑え、ウエハー交換のために交換室を大気リークした際の真空容器への大気の漏れ込みを抑えるという効果が得られる。交換室は真空容器とは独立のターボポンプ106によって $10^{-7}$ Torrまで排気される。

## 【0050】

図1には真空容器の断面の一部を示す概略図が示されている。真空容器はアルミニウムによって形成され416に示したヒータによって所定の温度に加熱できるようにになっている。真空容器を熱伝導の良いアルミニウムによって形成することにより、真空容器内壁を均一に加熱することができるという効果が得られる。石英製のサセプター403上にデバイスが形成される面を上向きにしてウエハー417が設置される。石英製サセプター403には、直径5mmの穴401が3点開いており、これを通して、石英製ピン402が上下しウエハーを搬送機からサセプター403に乘せ替える。ウエハーが石英製サセプター上にのった後は、これらのピン用の穴はウエハー自身によって塞がれる。石英製サセプターはアルミ製真空容器壁から突きだしている突起の上に端が重なるように置かれており、石英製サセプター上にウエハーが設置された状態で、ウエハー下部のヒータ室405と上部の成長ガスの導入される真空容器406は分離される。

## 【0051】

真空容器406の内壁は、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定することが好ましい。すなわち、有機金属材料ガスは数種の原料を含むため、有機金属材料ガスの一部または全部が液化または固化したり、また有機金属材料ガスが分解することにより、ウエハーに作用する有機金属材料ガスの組成比のバランスが崩れるため、有機金属材料ガスが内壁上で凝縮しない十分な脱離速度を持つ温度以上で、かつ分解する温度以下に制御することが好ましい。

## 【0052】

真空容器406とヒータ室405は別のターボモレキュラーポンプ407、408によって排気されており、このような構造をとることにより、ヒータ室への有機金属材料ガス及び酸化ガスの回り込みを抑えることができ、特に酸化ガスを用いた本成長方法では、ウエハーを加熱するためにヒータ室内に設けられている加熱機構409

の酸化を抑制でき、加熱機構409の寿命を著しく延ばすことができるという効果が得られる。また、加熱機構面に原料ガスが付着することによるショート、基板温度の不均一化等も防ぐことができるという効果が得られる。成膜中のヒータ室の圧力は、真空容器が $1 \times 10^{-3}$ Torrであるとき $1 \times 10^{-6}$ Torrであり約3桁の差圧を得ることができた。

## 【0053】

また、ウエハーを加熱するためにヒータの温度を上げると石英製サセプター温度も上がり、有機金属材料ガスが付着するが、石英表面にPTO（チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ ）、STO（チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ ）、BTO（チタン酸バリウム： $\text{BaTiO}_3$ ）、PLZT（ $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）、PNbZT（ $(\text{Pb}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）、SBT（ $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ ）等の金属酸化物をコーティングすると、有機金属材料ガス付着物のはがれを抑えることができ、その結果パーティクル等の汚染を防ぐことができるという効果が得られる。

## 【0054】

真空容器の排気口にはメイン排気ライン410とサブ排気ライン411の2つを設け、メイン排気ラインはメインゲートバルブ412を介してターボポンプ407につながっている。サブ排気ライン411はバルブ413を介し、その後、水冷トラップ414を通してターボポンプ407につながっている。成膜中はメインゲートバルブ412を閉じ、バルブ413を開けて、サブ排気ライン411を通して排気する。このような構成をとることによって、ターボポンプ407中での有機金属材料ガスの固化、液化を妨げ、ターボポンプ407の寿命を延ばすことができるという効果が得られる。また、サブ排気ライン411と、水冷トラップ414の間にコンダクタンスを調節できるバルブ415を導入し、このコンダクタンスを調節することによって、真空容器内の原料ガスの全圧を変化させても良い。原料ガスを流さないときは、メインゲートバルブ412も開けることによって排気速度を高め、より高真空を維持できるという効果が得られる。また、これを使って、真空容器内の有機金属材料ガス分圧を急激に下げることができるという効果も得られる。メインゲートバルブ412、バルブ413はアルミ真空容器406内に埋め込んであり、均一に加熱できるようになっている。本装置においては、排気用のポンプには、ターボモレキュラーポンプ

を用いたが、メカニカルブースターポンプ、ドライポンプ、ロータリーポンプ等でも良く、真空容器内圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下になるように、ポンプの排気能力及びバルブ、水冷トラップのコンダクタンスを設計することが必要である。

## 【0055】

図5には原料供給系の一部の概略図を示す。有機金属材料ガスは室温では固体または液体であり、シリンダー501内に保存される。シリンダー501上にはバルブ502があり、バルブ502と供給系間のフランジ503より切り離し原料を交換することができる。有機金属材料ガスは極めて酸化しやすく、大気に触れさせないことが望ましい。大気に触れると、有機金属材料ガスは酸化し、金属酸化物を生じ、配管の詰まり、マスフローコントローラ504の詰まりの原因となる。

## 【0056】

有機金属材料ガスは、常温常圧で液体状のものと固体状のものがあり、液体原料はそのままシリンダー内に入れるが、固体原料は、直径1mm程度のアルミナの表面に担持した物を用いることが好ましい。このような原料を用いると、加熱時に安定的にガスを発生させることができるという効果が得られる。また、ガスの純度も高い。シリンダーの加熱温度は、マスフローコントローラが稼動するのに十分な蒸気圧が得られるような温度以上の温度に設定する。

## 【0057】

シリンダー501からの配管はストップバルブ505を介してマスフローコントローラ504につながり、その後二股に分岐し、それぞれストップバルブ506,507を介して真空容器508及び水冷トラップ509を介してポンプ511につながっている。これらの配管、マスフローコントローラ504、バルブ502,505,506,507等の原料供給系の有機金属材料ガスが接触する部分において、前述の真空容器の内壁同様、有機金属材料ガスが液化または固化する温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定できる。

## 【0058】

成膜時は、まず、バルブ502,505,506を開け、シリンダー501内の有機金属材料ガスの自圧によってマスフローコントローラ504を駆動し、ポンプ512にガスを排気して、この間にマスフローコントローラ504のガス流量の安定化を図る。次ぎ

に、バルブ506を閉じ、バルブ507を開けることによって正確に流量をコントロールされた有機金属材料ガスを真空容器内に供給することができる。それぞれの有機金属材料ガス及び酸化ガスは、独立した配管で真空容器に導入され、真空容器内ではじめて混合される。すなわち、酸化ガスと有機金属材料ガスが、真空容器に導入される前に接触しない構造となっている。この理由は、有機金属材料ガスと酸化ガスが接触した場合、有機金属材料ガスが酸化し、金属酸化物を生じ、配管の詰まり、マスフローコントローラの詰まりの原因となったり、また、この金属酸化物が真空容器内に送られ、パーティクルが発生したり、低温で結晶性の良い薄膜成膜が阻害されるためである。

## 【0059】

真空容器内の有機金属材料ガスの分圧はそれぞれガスの供給量と基板上、サセプター上で消費される量、排気量、真空容器壁への付着量によって決まる。ここで、真空容器壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもち、しかも分解しない温度に保てば原料ガスの真空容器内壁への付着による減少を無視することができ、さらに基板、サセプター上で消費される原料ガス量は供給量に比べて約1/1000と少ないため、真空容器内の圧力はガスの供給量と排気量によって決まることとなる。真空容器には圧力をモニターするために真空計510が設けられている。なお、上述の有機金属材料ガスが接触する部品は、少なくとも有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上の耐熱性を有する部品であることが必要である。

## 【0060】

以上に記載した装置構成をとることにより、成膜に必要な有機金属材料ガス及び酸化ガスのみを真空容器内に導入することが可能になり、本願発明の成膜条件を実現できる。すなわち、酸化ガスと有機金属材料ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、成長中、真空容器内圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下となるような圧力に設定することが可能である。真空容器内の圧力は、サブ排気ライン411の排気量とマスフローコントローラの流量を調節することによって変化させ、所望の値に合わせれば良い。また、ヒータ416の温度を所定の温度に調節することにより、真空容器内壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上であり分解

する温度以下である温度に設定することが可能である。装置例では、真空容器の材料として熱伝導の良いアルミニウムを使用した。使用する有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度が200℃を上回るときにはステンレス材料を用いることもできる。

## 【0061】

さらに、マスフローコントローラを原料ガス等の自圧によって駆動し、有機金属材料ガス及び酸化ガスを真空容器内に導入しているため、従来例のように、キャリアガスを用いなくても原料の輸送が可能となる。

## 【0062】

容量電極上への有機金属材料ガスを用いた気相成長方法において、酸化ガスとして二酸化窒素を用いることが可能である。酸化ガスの配管に二酸化窒素を流せば良い。

## 【0063】

成膜中の真空容器の全圧については、サブ排気ライン411(図1)の排気量とマスフローコントローラ504(図5)の流量を調節することにより、 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることが可能である。

## 【0064】

例えば、PZT膜の成膜を例にとって本発明の成膜方法の実施形態について説明する。

## 【0065】

PZTを成膜するときの代表的な原料、原料温度、マスフローコントローラ温度はPb原料として鉛ビスジピバロイルメタナート( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、原料温度177℃、マスフローコントローラ温度200℃、Zr原料としてテトラターシャリーブトキシジルコン( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )、原料温度70℃、マスフローコントローラ温度110℃、Ti原料としてテトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、原料温度75℃、マスフローコントローラ温度145℃であり、 $\text{NO}_2$ のマスフロー温度は145℃、真空容器の内壁温度は180℃である。

## 【0066】

図6には、成膜条件を一定とし、成膜温度を変化させたときのPZTのX線回折ス

ペクトルが示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜条件は、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。

## 【0067】

図6から分かるように、基板温度400℃でペロブスカイト結晶型のPZTに起因するX線回折ピークが観察される。図6には示していないが、基板温度350℃では、PZTに起因するピークは全く認めらず、膜がアモルファス状態であることが、確認された。本発明では、360℃以上で成膜することが好ましく、例えば、380℃では配向性の充分揃った結晶構造のPZT膜が得られた。本図においては、400℃と500℃と600℃の3種類の成膜温度を用いた場合の、X線回折スペクトルの比較を行った。本図に示したように、500℃以上の高温領域では、(100)、(101)の2種類のピークが見えるが、400℃程度の低温成膜では(100)ピーク一種類しか見えず、低温で成膜すると、極めて結晶方位のそろった、配向性が高いペロブスカイト型結晶構造の成膜が得られるという効果があることがわかる。400℃より低い温度で成膜する場合も、ペロブスカイト型結晶構造を形成できる温度であれば、X線回折スペクトルのパターンも、400℃のものと同一で、(100)ピーク一種類しか見えず、極めて結晶方位のそろった、配向性が高いペロブスカイト型結晶構造の成膜が得られていることを見いだした。

## 【0068】

図7には、成膜温度を変化させたときの、X線回折スペクトルより求めた、PZT多結晶中の、基板に対して垂直方向の結晶軸が(100)である結晶粒の比率の変化を示したものである。図7より、成膜温度を450℃以下にすることによって、すべての結晶粒が(100)方位を向いた、配向性の高い膜が得られるという効果があることがわかる。450℃以上では(101)もしくは(111)方位の結晶粒が生成し、配向性が低下していくことがわかる。



## 【0069】

ここに示したような結晶化温度には、顕著な全圧依存性がある。図8には基板温度を400℃とし、先に述べたようにサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブ415を調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示している。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で成長膜厚が100nmになるまで成膜させた。この時の成長膜厚は100nmであった。全圧が10<sup>-2</sup>Torrより高い圧力ではPZT(100)ピーク高さが急激に減少していくことがわかる。これは、全圧が10<sup>-2</sup>Torrより高い圧力になると所望の配向性のそろったPZT(100)のペロブスカイト構造から、結晶構造がくずれていくことを示している。この全圧が10<sup>-2</sup>Torrより高い圧力領域では、X線回折スペクトルにおいても、PbO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>に起因するピークが多く見られるようになる。

## 【0070】

このように成膜時の真空容器内の圧力が減圧になるほど結晶性が良好となる理由は、以下のような原理に基づく。全圧が上がると、成長室に供給された有機金属材料ガス分子は基板に到達する前に、二酸化窒素のような酸化ガスと多数回の衝突を起こし、反応分解して、気相中でPbO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>といった金属酸化物を形成するようになる。さらに、これらの、金属酸化物がさらに衝突を繰り返して、基板に到達する前にこれらの混合物の微結晶を生じる。これらの微結晶では、組成も成膜温度も制御されておらず、ペロブスカイト結晶型とはならない。これらの微結晶が基板上に付着すると、これらの微結晶を結晶核としてペロブスカイト結晶型とは異なる結晶型の結晶成長が始まる。従って、成膜後の結晶性は悪化する。これを組み替えてペロブスカイト系の金属酸化物誘電体膜にするためには、650℃以上の温度が必要である。成膜時の真空容器内の圧力を減圧にするほど、上記の反応が起こりにくくなるために、結晶性が良好となる。しかし、混合物

の微結晶を生じるためには複数回の衝突が必要であり、上述の実験によれば、 $10^{-2}$ Torr以下の圧力で成膜すれば、酸化ガスと有機金属材料ガスの反応が起こらず、ガスの分解は基板表面上のみで起きて、その結果として、低温において結晶性の良い膜が得られる。

## 【0071】

図9には基板温度を400℃とし、各有機金属材料ガス流量及び排気速度は変えずに、真空容器内にアルゴンを導入して、アルゴンの導入量を変化させたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示している。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜条件は、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。アルゴンの導入量が多い場合にはPZT(100)ピークは低い、アルゴンの導入量が減少すると増加することがわかる。これは、窒素やヘリウムのような、成長に関わらないキャリアガスとして使用されるガスを導入した場合にも同様に起こり、このようなキャリアガスを同時に導入しないことによって、低温で良好な結晶が得られるという効果があることがわかる。

## 【0072】

本願発明の方法は、薄膜化時の特性劣化改善にも顕著な効果を及ぼす。これは以下の原理による。ゾルゲル等従来の方法では、600℃以上の高温で加熱することによって結晶化する。この時、金属酸化物誘電体膜中の金属が電極金属と合金化し、電極金属中に拡散する。例えば、PZTの場合は、Pbが、電極側に拡散していくため、界面付近では、Pbが欠乏した鉛空孔ができてしまう。この一部の金属が減少した部分を遷移層と呼ぶ。この遷移層は、約1000Å以下の薄膜で、さらにこの遷移層を含めその上厚さ方向数1000Å以下程度の領域で組成が化学量論比からずれており配向性が悪いため、電気特性が悪い。薄膜化した場合、膜全体に占める遷移層の割合が増えるために、特性が劣化する。しかし、本発明の方法によ

れば、450℃以下で成膜を行うために、遷移層がほとんどできず、薄膜化時の特性劣化が少ない。

#### 【0073】

図10には本願発明の方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の膜厚依存性が示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。図3に示すゾルゲル法で成膜した誘電体膜の自発分極の結果と比較して、薄い膜まで自発分極値が減少していないことが分かる。同様な改善効果は、BSTなどの高誘電率膜の比誘電率の低下改善においても顕著な効果があることを確かめた。

#### 【0074】

酸化ガスとして二酸化窒素を用いることによって、成膜中の酸化剤の酸化力を向上し、膜の特性をさらに改善することもできる。図11は、基板温度400℃、同一条件でPZTを成膜した場合のX線回折スペクトルにおいて酸化剤として、O<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>を比較したものである。O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>の流量は全圧が $5 \times 10^{-3}$ Torr以下になるようにして決め、同一流量とした。図11から分かるように、両者ともPZTの結晶はできているものの、O<sub>2</sub>を用いた場合にはPZT(100)ピーク値が低く結晶性が悪い。また、O<sub>2</sub>を用いた場合には、Ptの低角側にPtとPbの合金であるPbPt<sub>x</sub>によるピークが現れており、Pbが十分に酸化されておらず、金属Pbが析出し、Ptと合金化しているものと考えられる。このサンプルの組成を蛍光X線分析によって調べた結果、Ptと合金化を起こしたためにPbが不足しており、また、酸素量も低くなっていることがわかった。装置外部においたオゾン発生気から酸化剤としてオゾンを供給した場合、さらには成膜室にECR等のプラズマ源を設け、酸素をプラズマ中で乖離させ、酸化剤として酸素ラジカルもしくは酸素イオンを供給した場合にも同様に、酸素分子を供給した場合に比べ酸化力が向上して、Ptとの合金化反応が抑

制され、また膜中の酸素欠損も抑えることがわかった。

【0075】

図12には、Pb、Zr、Ti有機金属材料ガスの流量を一定にして、 $\text{NO}_2$ の流量を変化させたときのZr/Pb、Ti/Pbの組成比の変化を示されている。すなわち、成膜条件として、基板温度を $400^\circ\text{C}$ とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量 $0.2\text{SCCM}$ 、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量 $0.05\text{SCCM}$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量 $0.25\text{SCCM}$ 、 $\text{NO}_2$ は図12の流量条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量 $0.25\text{SCCM}$ 、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量 $0.225\text{SCCM}$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量 $0.2\text{SCCM}$ 、 $\text{NO}_2$ は図12の流量条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ とした。 $\text{NO}_2 2\text{SCCM}$ 以上では、組成は化学量論比に合っており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていることがわかる。 $\text{NO}_2$ 流量が $1.5\text{SCCM}$ になると、Ti/Pb、Zr/Pbが増加し、結晶構造が若干くずれていることがわかる。これは、 $\text{NO}_2$ 流量が $1.5\text{SCCM}$ 以下になるとPbに対する酸化力が十分ではなくなり、金属Pbが析出し、Ptと合金化することによって、膜中から無くなったためである。この時の真空容器内の圧力は $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ である。酸化ガスを酸化力が十分な流量の範囲で成膜することが好ましい。

【0076】

以上述べたように、 $\text{NO}_2$ はPbに対する酸化力が強く、 $\text{O}_2$ に比べて、供給量を少なくできるので、圧力の低い領域における成膜では極めて効果的である。

【0077】

図13は、成膜速度と全圧との関係を示す図である。図1のサブ排気ライン411に付いているコンダクタンスバルブ415を調節して、各原料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときのPZTの成膜速度が示されている。希薄雰囲気になればなるほど、基板表面へ原料供給量が減少していくため、成膜速度が低下していくことがわかる。この図からわかるように、 $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 以上であれば、実用的な成膜速度が得られることがわかる。

【0078】

本願発明の方法は、膜厚の面内均一性にも良好な結果を与える。図14にはサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブを調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの6インチウエハーにおける膜厚の面内

分布が示されている。圧力が低くなるに従って、膜厚の面内分布が改善され、 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下ではその効果が大きいことがわかる。また、膜厚の面内均一性には、真空容器内壁の温度も大きな影響を及ぼす。

## 【0079】

図15には真空容器内壁温度を変化させたときの膜厚の面内分布変化が示されている。真空容器内壁温度を上げると、膜厚の面内分布が改善される効果があることがわかる。真空容器内壁温度を175℃以上に上げると、有機金属材料ガスの内壁への付着が抑えられるために、真空容器内の有機金属材料ガスの分布が均一となり、膜厚の面内分布が改善される。

## 【0080】

次に、本成膜における組成の制御方法について述べる。図16には、はじめに  $\text{Pb}(\text{DPM})_2$  流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$  流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$  流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$  流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$  流量3.0SCCMを一定にして、Pb原料流量を変化させたときの膜中の  $(\text{Ti}+\text{Zr})/\text{Pb}$  組成比の変化が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜時間は600秒間とし、この時の成長膜厚は約100nmであった。組成比は蛍光X線による組成分析より求めた。組成比はPb流量が0.15SCCMのときに化学量論比に達するが、その後、Pb流量を0.25SCCMまで増加させても化学量論比を保っており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていることがわかる。このように、本願発明の方法では限定された条件内でA,BサイトすなわちPbとZr、Tiの組成を化学量論比に合わせる自己制御的な成膜が可能であるという効果がある。これは、次のような原理に基づく、本願発明の方法では、Pb有機金属材料ガスは、PZT表面で分解し、酸化されてPbOとなる。PZT上のPbOの付着係数は低く、Pb有機金属材料ガスをPZT表面に流すだけでは成膜は起こらない。ここに、Ti及びZrを供給すると、表面上のPbOは気相中に脱離する前に表面上でTiもしくはZrと結合し、表面上に固定される。従って、ある程度過剰にPb原料を送ってもTi、Zrと結合できないPbは気相中に脱離するので、化学量論比が一致する自己制御領域があ

る。Pb原料流量が大きくなり、PbOの表面密度が上がって、表面上でPbOどうしが反応するようになると、PbOの結晶を生じ、PbO上におけるPbOの付着が大きいために急激にPb組成の増加が起こる。このような自己制御性が現れるのは、 $10^{-2}$ Torr以下の圧力で成膜が行われ、ガスの分解が表面上で起こっているからである。全圧を $10^{-2}$ Torrを超えると、気相中で反応が起こり、微結晶を生じ、PbOの再蒸発が起こりにくくなるために組成の自己制御は生じにくい。

## 【0081】

本願発明の方法では、膜中のTi/Zr比は、TiとZrの有機金属材料ガスの流量比によって制御できる。図17には、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件を一定にしてTi原料流量を変化させたときの膜中のTi/Zr組成比の変化が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜時間は600秒間とし、この時の成長膜厚は約100nmであった。組成比は蛍光X線による組成分析より求めた。Ti原料流量が増加するに従って、膜中のTi/Pb比は増加し、Zr/Pb比は減少する。(Ti+Zr)/Pb比は一定に保たれ、A/Bサイト比は化学量論比を満たしており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていることがわかる。従って、膜中のTi/Zr比は、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって制御できるという効果があることがわかる。図18には、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件を一定にしてTi原料流量を変化させたときの、PZTのX線回折スペクトルの変化が示されている。Ti流量が増えるに従って、PZTの(100)軸長と(001)軸長の違いが大きくなるので、X線回折スペクトルにおける(100)、(001)および(200)、(002)ピークが分離していくのが確認できる。この結果もまた、膜中のTi/Zr比が、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって制御できることを示している。

## 【0082】

図19には同一条件で成膜したPZTのヒステリシス特性が示されている。Tiが少ないときには、自発分極値は小さいが、Tiが増えるに従って、ヒステリシス曲線は立ち上がり、自発分極が増えていることが分かる。一般的にPZT膜中のTi量が増加すると、自発分極は増加するので、この結果もまた、膜中のTi/Zr比が、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって制御できることを示している。また、本願発明においては、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって、ヒステリシス曲線の形及び自発分極量を制御できるという、顕著な効果があることがわかる。

## 【0083】

本願発明の方法は、段差被覆性も改善する。これは、低圧力領域ではガスの対流層が少ないために、原料が段差の底まで供給されるからである。

## 【0084】

図20には高さ500nm、幅500nmの段差を有する電極上にサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブを調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えてPZTを成膜したときの上面の膜厚と側面の膜厚の比が示されている。図20から分かるように、全圧が $10^{-2}$ Torr以下になると段差被覆性が改善される効果のあることがわかる。

## 【0085】

本願発明の方法は、パーティクルの減少にも効果がある。図21には、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したとき、先に述べたようにサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブを調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに全圧を変えたときの、連続して1000枚成膜した場合の6インチウエハー内におけるパーティクル数が示されている。全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torrより低くなると、パーティクル数が急激に減少する効果があることがわかる。これは、全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torrを越えると、先に述べたように気相中で微結晶核が形成され、真空容器内壁、サセプター等に堆積し、これがパーティクルの原因となるためである。

## 【0086】

本願発明の方法では、真空容器内壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上であり分解する温度以下である温度に設定することによって、パーティクルの数を更に減少させることもできる。図22には基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb(DPM)}_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr(OtBu)}_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti(OiPr)}_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb(DPM)}_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr(OtBu)}_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti(OiPr)}_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したとき、真空容器内壁の温度を変化させたときの、連続して1000枚成膜した場合の6インチウエハー内におけるパーティクル数が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。真空容器内壁の温度を上げるに従って、パーティクル数は減少する効果があることがわかる。これは、真空容器内壁温度を下げると、有機金属材料ガスが真空容器内に付着し、これが剥がれるためである。ただし、真空容器内壁の温度は、有機金属材料ガスが分解する温度以下にとどめるべきであり、これ以上の温度に上げると、真空容器内壁に有機金属材料ガスの分解によって生じた反応生成物が付着し、これが剥がれ、パーティクルは増加する。

## 【0087】

以上PZT膜の成膜を例にとって本発明の実施形態について説明したが、本発明の気相成長方法は、PZT膜の成膜方法のみに限定されず、結晶の配向性によって特性が変化するような金属酸化物誘電体膜の形成に対して有効である。本発明の成膜方法により成膜可能な強高誘電体膜の金属酸化物誘電体として、一般式 $\text{SrBi}_2\text{Ez}_2\text{O}_9$  (ここでEzはNbまたはTaを表す)、 $\text{EpBi}_2\text{EqO}_9$  (ここでEpはBaまたはPb、EqはNbまたはTaを表す)、 $\text{ExBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (ここでExはSr、BaまたはPbを表す)、 $\text{Ey}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (ここでEyはSr、BaまたはPbを表す)、 $\text{Pb(Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ で表される金属酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0088】

以上のような強高誘電体金属酸化物膜の具体例として、PTO (チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ )、STO (チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )、BTO (チタン酸バリウム： $\text{BaTiO}_3$ )



$\text{O}_3$ )、PLZT ((Pb,La)(Zr,Ti) $\text{O}_3$ )、PNbZT ((Pb,Nb)(Zr,Ti) $\text{O}_3$ )、SBT( $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ )等  
が挙げられる。

#### 【0089】

また、本実施形態では、マスフローコントローラによって各原料ガスの流量を  
制御したが、液体供給型の流量制御装置と気化器を備えた原料供給系を用いた場  
合、さらに分子量測定装置、原子吸光法等を分圧測定手段とし、成膜室内の圧力  
を制御する方法においても本発明の方法が有効であることを確認した。

#### 【0090】

本願発明の実施形態に係るメモリーセルを製造する第1の方法を図23に示す。  
まず、ウエット酸化によりシリコン基板に酸化膜を形成した。その後、ボロン、  
リン等の不純物をイオン注入し、n型及びp型のウェルを形成した。この後、ゲー  
ト及び拡散層を以下のように形成した。まず、ゲート酸化膜601をウエット酸化  
によって形成した後、ゲートとなるポリシリコン602を成膜し、エッチングした  
。このポリシリコン膜上にシリコン酸化膜を成膜した後、エッチングし、側壁酸  
化膜603を形成した。次に、ボロン、砒素等の不純物をイオン注入し、n型及びp  
型の拡散層を形成した。さらに、この上にTi膜を成膜した後、シリコンと反応さ  
せ、未反応のTiをエッチングにより除去することにより、Tiシリサイドをゲート  
604及び拡散層605に形成した。以上の過程により、図23Aに示すように、分離用  
酸化膜606によって分離されたn型及びp型のMOS型トランジスタをシリコン基板上  
に形成した。

#### 【0091】

次にコンタクト及び下部電極を図23Bに示すように形成した。まず、第一層間  
絶縁膜607としてシリコン酸化膜又はボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(  
BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次に、コンタクトをエッチングに  
より開口した後、n型及びp型それぞれの拡散層に対して不純物を注入し、750℃  
で10秒の熱処理を行った。この後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。  
この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMPによりタングステンのプラ  
グ608を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバッ  
クによって形成しても良い。この上に、容量下部電極層として、Ti膜609及びTiN

膜610を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜611を形成した。

#### 【0092】

次に、強誘電体容量を図23Cに示すように形成した。本発明の方法を使用してPZTを100nm形成した。原料には、ビスジピバロイルメタナート鉛( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、チタンイソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、ジルコニウムブトキシド( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )を用い、酸化剤として $\text{NO}_2$ を用いた。成膜条件は、基板温度を $400^\circ\text{C}$ とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZT612の金属酸化物誘電体膜を得た。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。 $\text{IrO}_2$ 613及びIr614をスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層を形成した後、ドライエッチングによって、容量上部電極層、金属酸化物誘電体膜、容量下部電極層をパターンニングにより分離し、PZT容量とした。

#### 【0093】

この上に容量上部電極を図23Dに示すように形成した。第二層間絶縁膜615としてシリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、容量上部コンタクト及びプレート線コンタクトをエッチングにより開口した。第二メタル配線616としてWSi、TiN、AlCu、TiNをこの順にスパッタして成膜した後、エッチングにより加工した。この上に、パッシベーション膜617としてシリコン酸化膜及びSiON膜を形成した後、配線パッド部を開口し、電気特性の評価を行った。

#### 【0094】

図23には、容量下部電極、PZT膜、 $\text{IrO}_2$ /Ir容量上部電極を形成してから、ドライエッチング法によって容量を分離する方法について述べたが、図24に示すように、先に、容量下部電極すなわちPt/TiN/Tiをドライエッチングによって分離した後、PZTの成膜を行い、 $\text{IrO}_2$ /Ir上部電極を形成して、上部電極を分離しても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄く、より微細なパターンが形成できる。また、PZTの側面がドライエッチング中にプラズマにさらされないで、PZT膜中へ欠陥が導入されることもない。以下に図23及び図24に示す

方法で作成した容量の電気特性を示す。

【0095】

1  $\mu\text{m}$  角のPZT容量を5000個並列接続し、その特性を測定したところ、反転と非反転電荷の差として10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  以上の値が得られ、良好な誘電特性を示した。疲労特性及び保持特性等も良好であった。また、ゲート長0.26  $\mu\text{m}$  のトランジスタにおける特性を評価したところ、p型、n型ともにしきい値 $V_t$ のばらつきはウエハ一全面で10%以下であり、良好であった。さらに、0.4  $\mu\text{m}$  角の容量下部コンタクトの抵抗を、コンタクト・チェーンにより測定したところ、コンタクト1個当たりの抵抗は10  $\Omega\text{cm}$  以下であり良好であった。

【0096】

次に、本願発明の実施形態に係るメモリーセルを製造する第2の方法を図25に示す。タングステンのプラグの作製までは、メモリーセルの第1の実施形態と同等に作製し、この上に、Ti、TiNを成膜した。スパッタ法によりAlCuを成膜し、ドライエッチング法により第一のアルミ配線618を形成した。以上の過程により、図25Aに示すようにn型及びp型のMOS型トランジスタ上に第一のアルミ配線を形成した。

【0097】

次にビア及び第二のアルミ配線を図25Bに示すように形成した。先ず、第二層間絶縁膜619としてシリコン酸化膜又はボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次に、ビアホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMPによりタングステンのプラグ620を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。この上に、Ti及びTiNをスパッタ法により形成し、ドライエッチング法により第二のアルミ配線621を形成し第三層間絶縁膜622としてシリコン酸化膜またはボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次にビアホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMP法によりタングステンのプラグ623を形成した。タングステンのプラグ

は、タングステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。このアルミ配線、層間膜、ビア形成を繰り返すことによって、所望の数の配線層を形成することができる。最後のタングステンプラグ上に、Ti膜624、TiN膜625を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜626を形成し、容量下部電極を形成した。

## 【0098】

次に、強誘電体容量を図26Cに示すように形成した。本発明の方法を使用してPZTを100nm形成した。原料には、ビスジピバロイルメタナート鉛( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、チタンイソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、ジルコニウムブトキシド( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )を用い、酸化剤として $\text{NO}_2$ を用いた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZT627の金属酸化物誘電体膜を得た。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。 $\text{IrO}_2$ 628及びIr629をスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層を形成した後、ドライエッチングによって、容量上部電極層、金属酸化物誘電体膜、容量下部電極層をパターニングにより分離し、PZT容量とした。

## 【0099】

この上に上部電極を図26Dに示すように形成した。第四層間絶縁膜630としてシリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、容量上部コンタクト及びプレート線コンタクトをエッチングにより開口した。第三メタル配線631としてWSi、TiN、AlCu、TiNをこの順にスパッタして成膜した後、エッチングにより加工した。この上に、パッシベーション膜632としてシリコン酸化膜及びSiON膜を形成した後、配線パッド部を開口し、電気特性の評価を行った。

## 【0100】

下部にアルミ配線がある場合にも、図24に示した場合と同様に、先に容量下部電極すなわちPt/TiN/Tiをドライエッチングにより分離した後、PZTの成膜を行い、 $\text{IrO}_2$ /Ir容量上部電極を形成して、容量上部電極を分離しても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄く、より微細なパターンが形成でき

る。また、PZTの側面がドライエッチング中にプラズマにさらされないので、PZT膜中に欠陥が導入されることもない。

#### 【0101】

この第2の製造方法で製造したメモリーセルを、第1の方法で製造したメモリーセル同様に電気特性の評価を行った。

#### 【0102】

その結果、反転と非反転電荷の差として $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の値が得られ、良好な誘電特性を示し、疲労特性及び保持特性等も良好であった。また、ゲート長 $0.26\mu\text{m}$ のトランジスタにおける特性を評価は、p型、n型ともにしきい値 $V_t$ のばらつきはウエハー全面で10%以下であり、良好であった。さらに、 $0.4\mu\text{m}$ 角の容量下部コンタクトの抵抗を、コンタクト・チェーンにより測定した結果、コンタクト1個当たりの抵抗は $10\Omega\text{cm}$ 以下であり良好であった。

#### 【0103】

メモリーセルに関する第1、第2の実施形態とも、タングステンを用いたコンタクトについて述べたが、同様にポリシリコンを用いたコンタクトにおいても、強誘電体容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であった。また、本実施例ではPtを下部電極として用いた場合について述べたが、Ir、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 、Ru、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNの場合も、強誘電体容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であることを確かめた。

#### 【0104】

PZTによる強誘電体容量を形成した例について述べたが、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 等の有機金属材料ガスを用いて、 $\text{BaSrTiO}_3$ を高誘電体容量として形成する場合にもまったく同じように容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であることを確認した。

#### 【0105】

#### 【発明の効果】

以上、説明したように本発明によると、配向性の制御された強誘電体膜、高誘電体膜を低温で成膜することが可能であり、しかも薄膜化しても特性の劣化が少ない結晶性の良い膜が得られる。この成膜方法を使うことによって、タングステ

ンやポリシリコンのようなプラグ上に形成した電極上に、該プラグや下層の配線、トランジスタを劣化させることなく良好な強誘電体容量もしくは高誘電体容量を形成することが可能になり、容量面積を著しく縮小化でき、集積度を飛躍的に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で用いる薄膜気相成長装置の真空容器の断面を示す概略図である。

【図 2】

従来例であるキャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示す概略図である。

【図 3】

Pt上にゾルゲル法を用いてPZT膜を成膜したときの膜厚と自発分極 $2P_r$ との関係を示すグラフである。

【図 4】

本発明で用いる薄膜気相成長装置を示す概略図である。

【図 5】

本発明で用いる薄膜気相成長装置の原料供給系を示す概略図である。

【図 6】

成膜条件を一定とし、成膜温度を変化させたときのX線回折スペクトルである。

【図 7】

成膜温度を変化させたときの、X線回折スペクトルより求めた、PZT多結晶中の、基板に対して垂直方向の結晶軸が(100)である結晶粒の比率の変化を示すグラフである。

【図 8】

各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示すグラフである。

【図 9】

基板温度を400℃とし、各有機金属材料ガス流量及び排気速度は変えずに、真

空容器内にアルゴンを導入して、アルゴンの導入量を変化させたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示すグラフである。

【図 10】

本願発明の気相成長方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の膜厚依存性を示すグラフである。

【図 11】

基板温度400℃、同一条件でPZTを成膜した場合のX線回折スペクトルにおいて酸化剤として、 $O_2$ と $NO_2$ の比較を示すグラフである。

【図 12】

Pb、Zr、Ti有機金属材料ガスの流量を一定にして、 $NO_2$ の流量を変化させたときのZr/Pb、Ti/Pbの組成比の変化を示すグラフである。

【図 13】

成膜時の圧力と、成膜速度との関係を示す。

【図 14】

各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの6インチウエハにおける膜厚の面内分布を示すグラフである。

【図 15】

真空容器内壁温度を変化させたときの膜厚の面内分布変化を示すグラフである。

【図 16】

Pb原料流量を変化させたときの膜中の(Ti+Zr)/Pb組成比の変化を示すグラフである。

【図 17】

Ti原料流量を変化させたときの膜中のTi/Zr組成比の変化を示すグラフである。

【図 18】

Ti原料流量を変化させたときのPZTのX線回折スペクトルの変化を示すグラフである。

【図 19】

Ti原料流量を変化させたときのPZTのヒステリシス特性の変化を示すグラフである。

【図 20】

高さ500nm、幅500nmの段差を有する電極上に全圧を変えてPZTを成膜したときの上面の膜厚と側面の膜厚の比の変化を示すグラフである。

【図 21】

各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに全圧を変えたときの、連続して1000枚成膜したときの6インチウエハー内におけるパーティクル総数を示すグラフである。

【図 22】

真空容器内壁の温度を変化させたときの、連続して1000枚成膜したときの6インチウエハー内におけるパーティクル総数を示すグラフである。

【図 23】

本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に容量上部電極層、容量下部電極層及び金属酸化物誘電体膜の三層を同時に分離を行った製造工程を示す。

【図 24】

本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に容量上部電極層と容量下部電極層の分離を別の工程で行い、金属酸化物誘電体膜を層状にメモリーセルの中に残す場合の製造工程を示す。

【図 25】

本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に半導体装置が、アルミ多層配線を持つ構造を持つメモリーセルの前半の工程を示す図である。

【図 26】

本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に半導体装置が、アルミ多層配線を持つ構造を持つメモリーセルの後半の工程を示す図である。

【符号の説明】



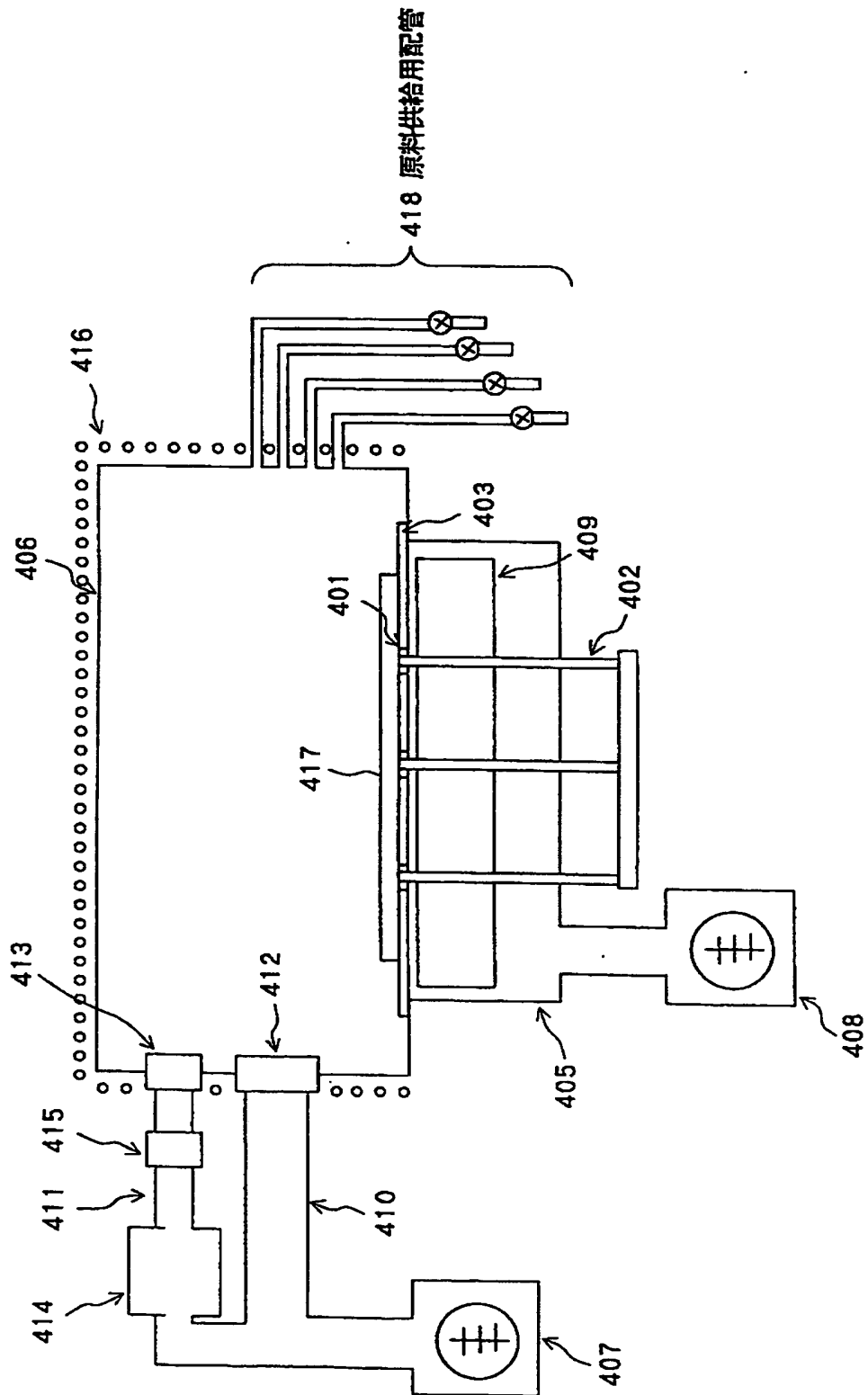
- 101 交換室
- 102 真空容器
- 103 原料供給系
- 104 二重のゲートバルブ
- 105 ウエハー搬送機構
- 106 ターボポンプ
- 201 恒温槽
- 202 ボトル
- 203 有機金属材料
- 204 キャリアガスの供給パイプ
- 205 有機金属材料ガスの供給パイプ
- 206 加熱機構
- 207 成長室
- 208 ウエハー
- 209 ガスの排気口
- 210 キャリアガスのマスフローコントローラ
- 401 石英製ピン用の穴
- 402 石英製ピン
- 403 サセプター
- 405 ヒータ室
- 406 真空容器
- 407 ターボモレキュラポンプ
- 408 ターボモレキュラポンプ
- 409 加熱機構
- 410 メイン排気ライン
- 411 サブ排気ライン
- 412 メインゲートバルブ
- 413 バルブ
- 414 水冷トラップ

- 4 1 5 コンダクタンスを調節できるバルブ
- 4 1 6 ヒータ
- 4 1 7 ウエハー
- 4 1 8 原料供給用配管
- 5 0 1 シリンダー
- 5 0 2 バルブ
- 5 0 3 フランジ
- 5 0 4 マスフローコントローラ
- 5 0 5 ストップバルブ
- 5 0 6 ストップバルブ
- 5 0 7 ストップバルブ
- 5 0 8 真空容器
- 5 0 9 水冷トラップ
- 5 1 0 真空計
- 5 1 2 ポンプ
- 6 0 1 ゲート酸化膜
- 6 0 2 ゲートポリシリコン
- 6 0 3 側壁酸化物
- 6 0 4 Tiシリサイドのゲート
- 6 0 5 Tiシリサイドの拡散層
- 6 0 6 分離酸化膜
- 6 0 7 第一層間絶縁膜
- 6 0 8 タングステンプラグ
- 6 0 9 Ti層
- 6 1 0 TiN層
- 6 1 1 Pt層
- 6 1 2 PZT膜
- 6 1 3 IrO<sub>2</sub>層
- 6 1 4 Ir層

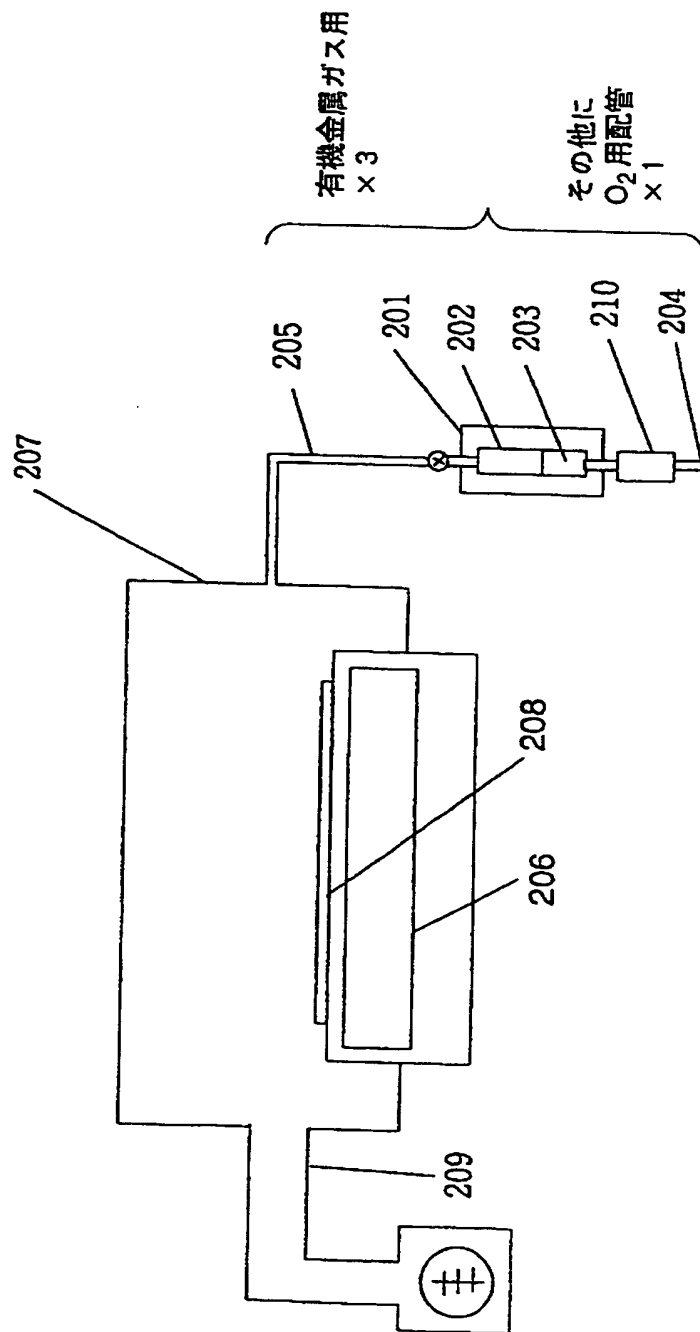
- 6 1 5 第二層間絶縁膜
- 6 1 6 第二メタル配線
- 6 1 7 パッシベーション膜
- 6 1 8 第一のアルミ配線
- 6 1 9 第二層間絶縁膜
- 6 2 0 タングステンプラグ
- 6 2 1 第二のアルミ配線
- 6 2 2 第三層間絶縁膜
- 6 2 3 タングステンプラグ
- 6 2 4 Ti 層
- 6 2 5 TiN 層
- 6 2 6 Pt 層
- 6 2 7 PZT膜
- 6 2 8 IrO<sub>2</sub>層
- 6 2 9 Ir 層
- 6 3 0 第四層間絶縁膜
- 6 3 1 第三メタル配線
- 6 3 2 パッシベーション膜

【書類名】 図面

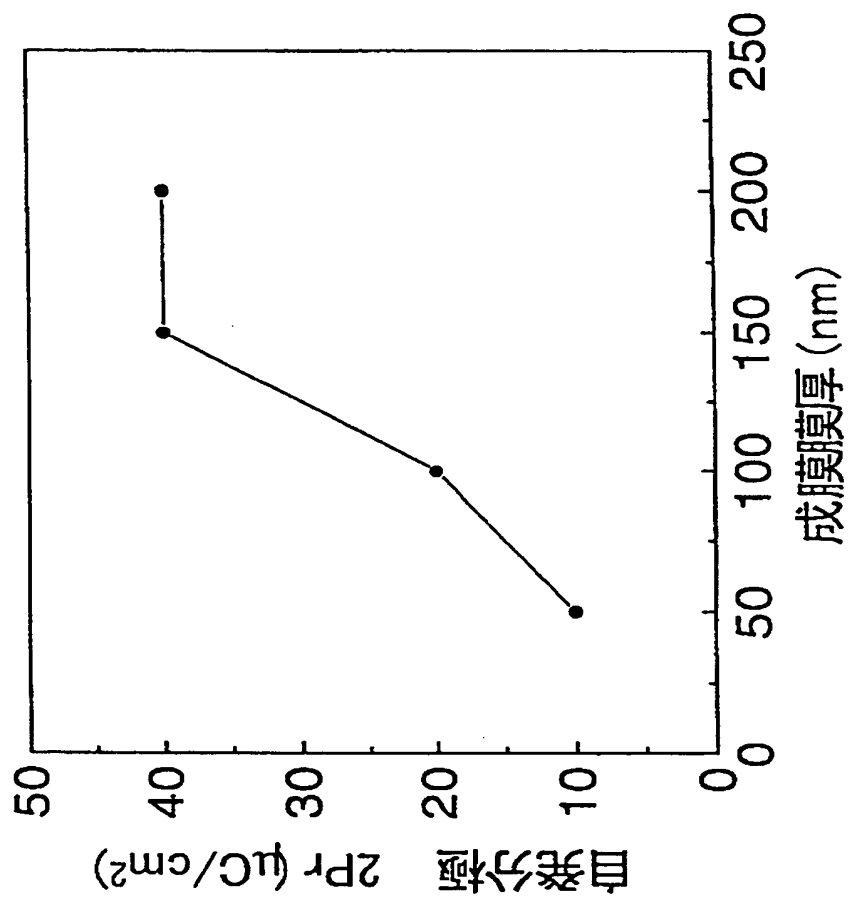
【図 1】



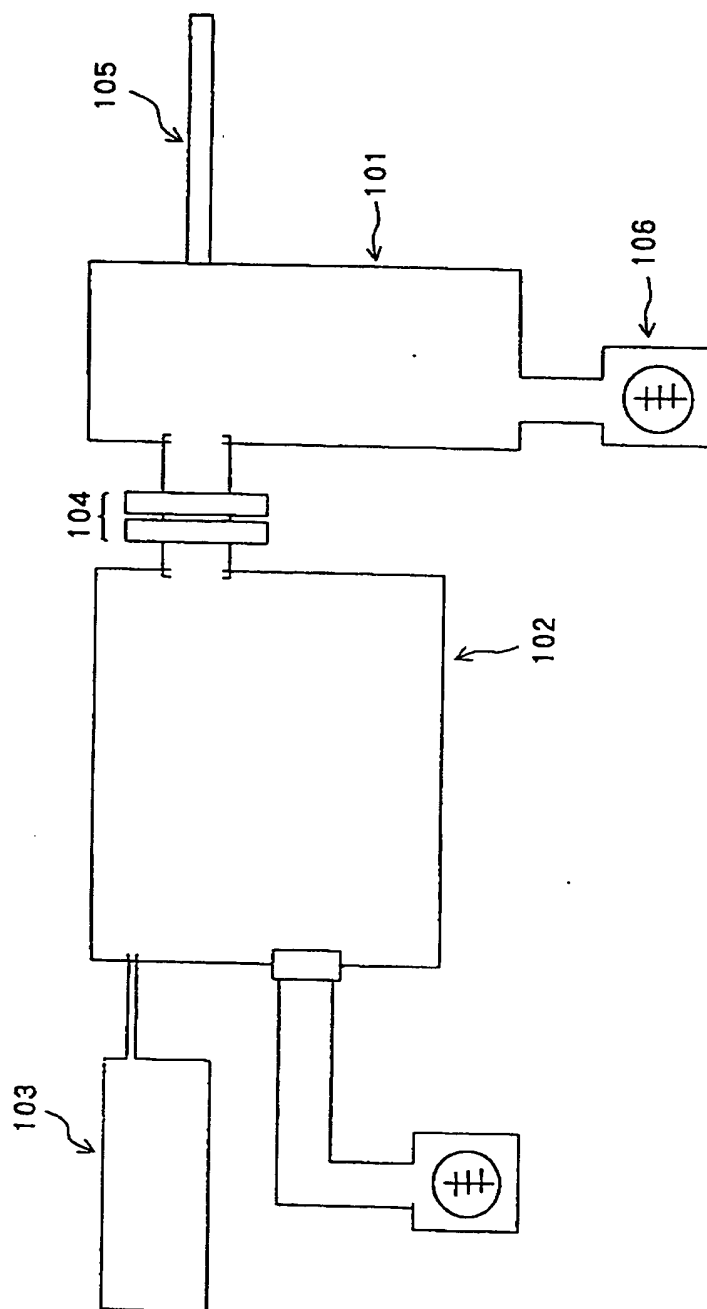
【図 2】



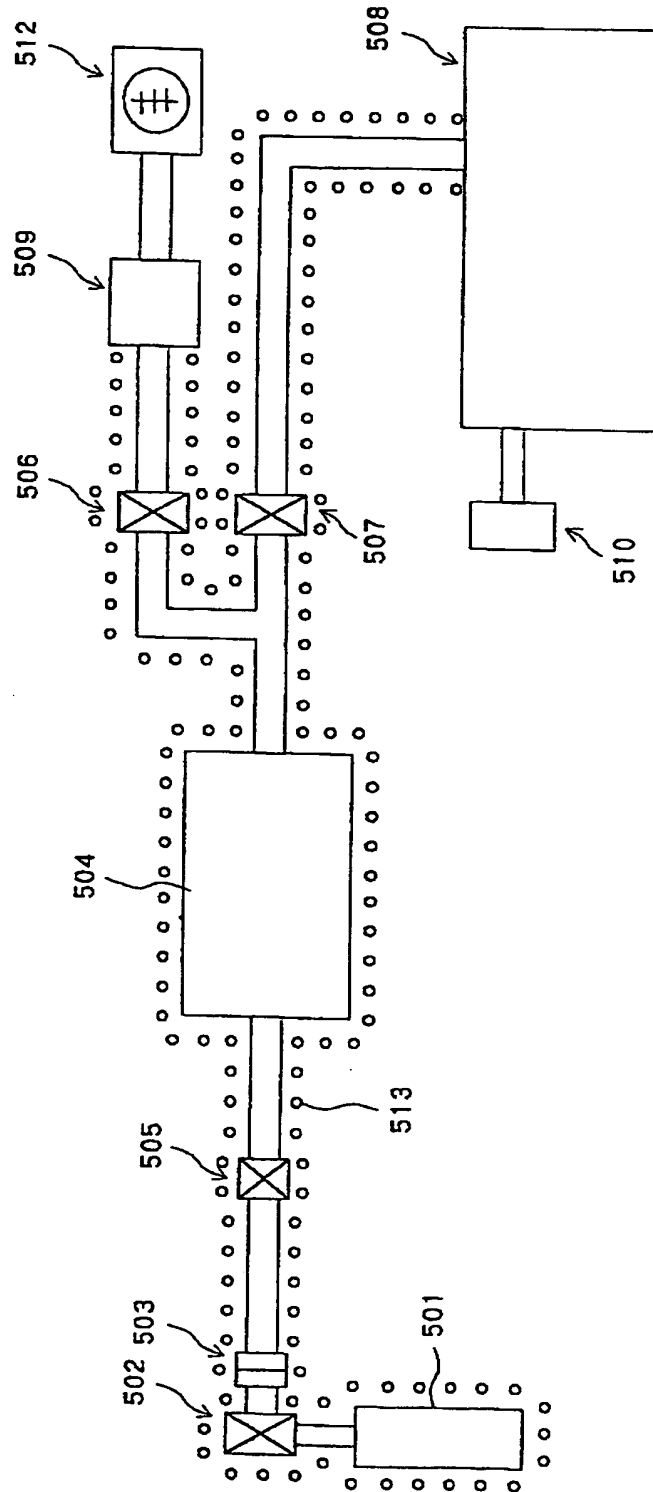
【図 3】



【図 4】

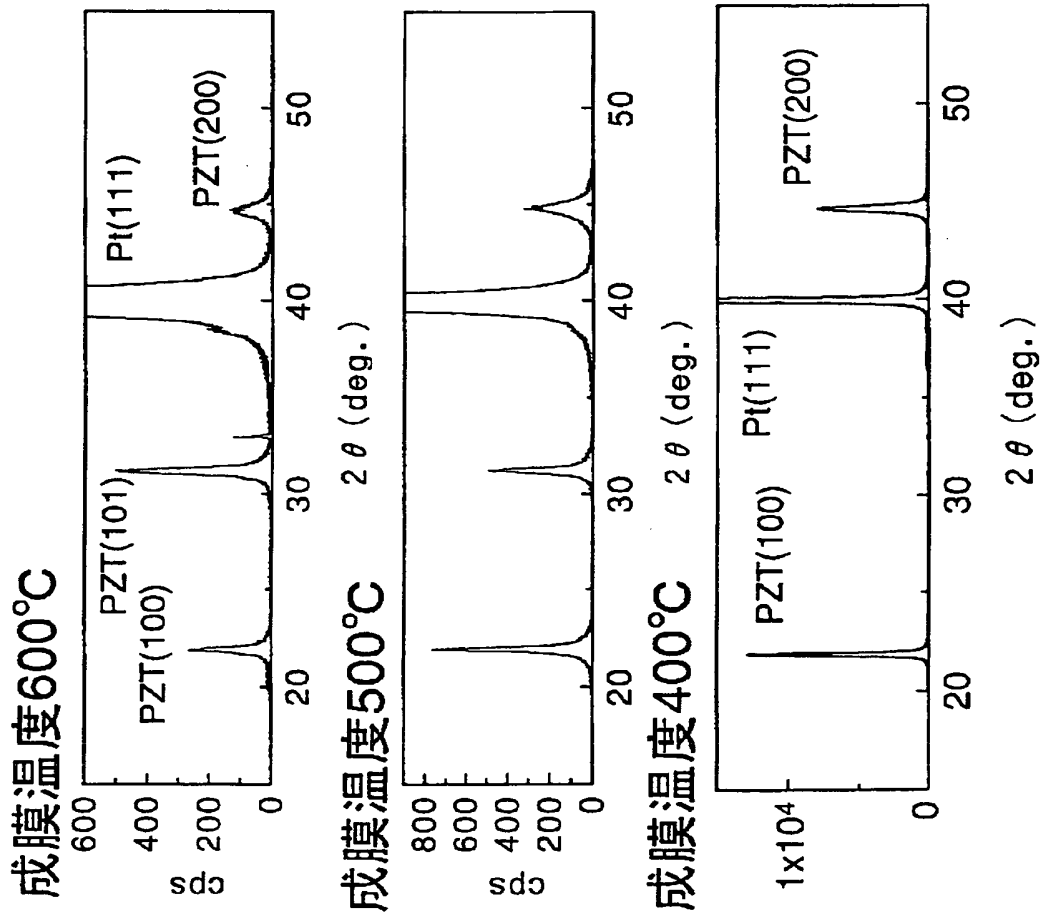


【図 5】

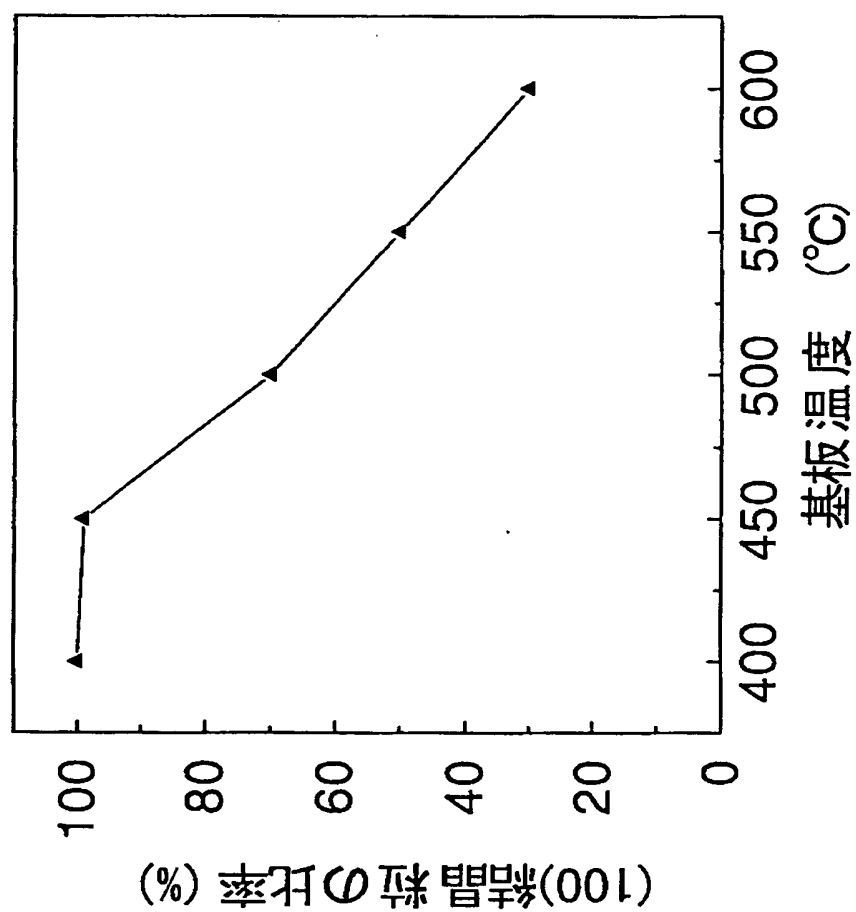




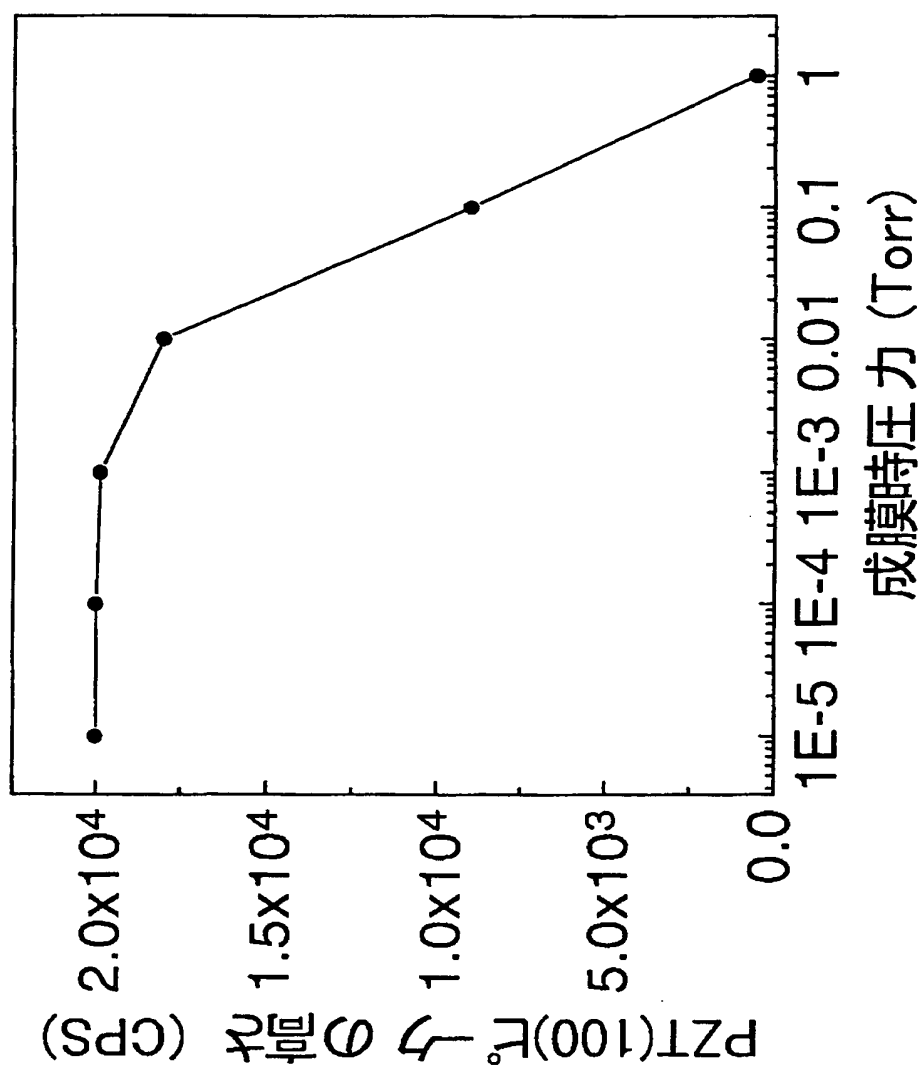
【図 6】



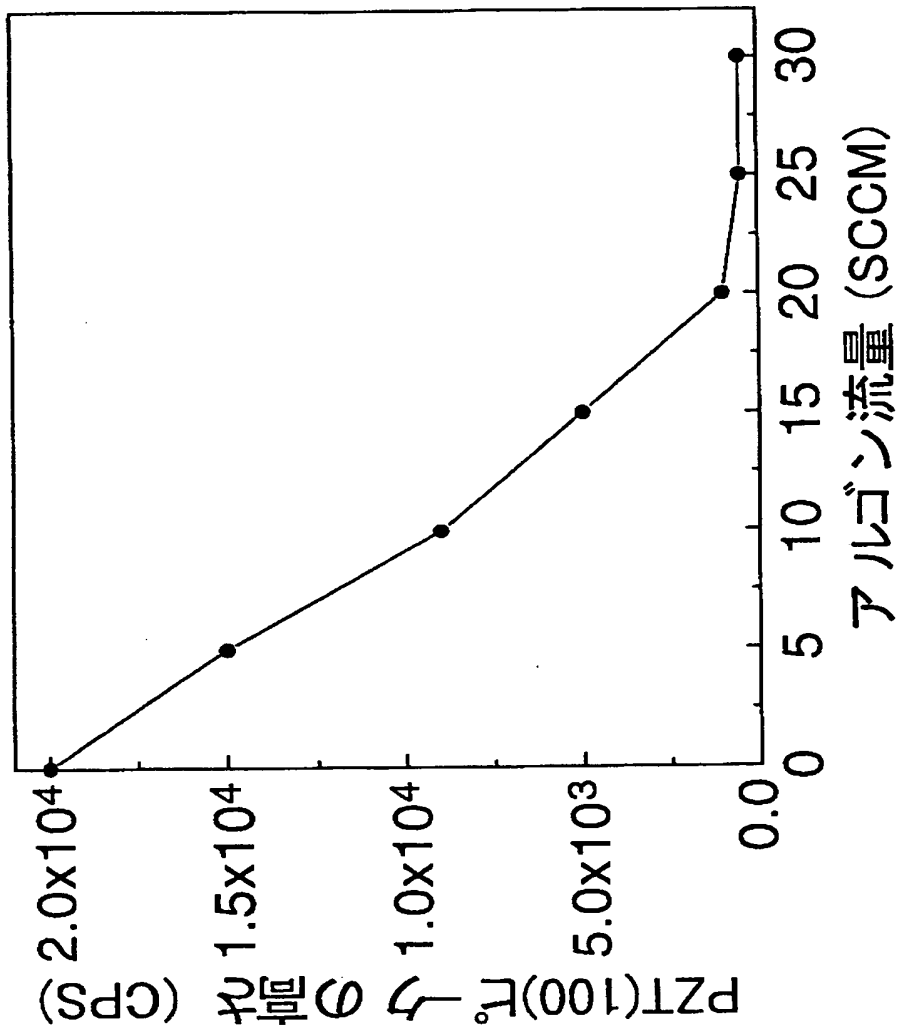
【図7】



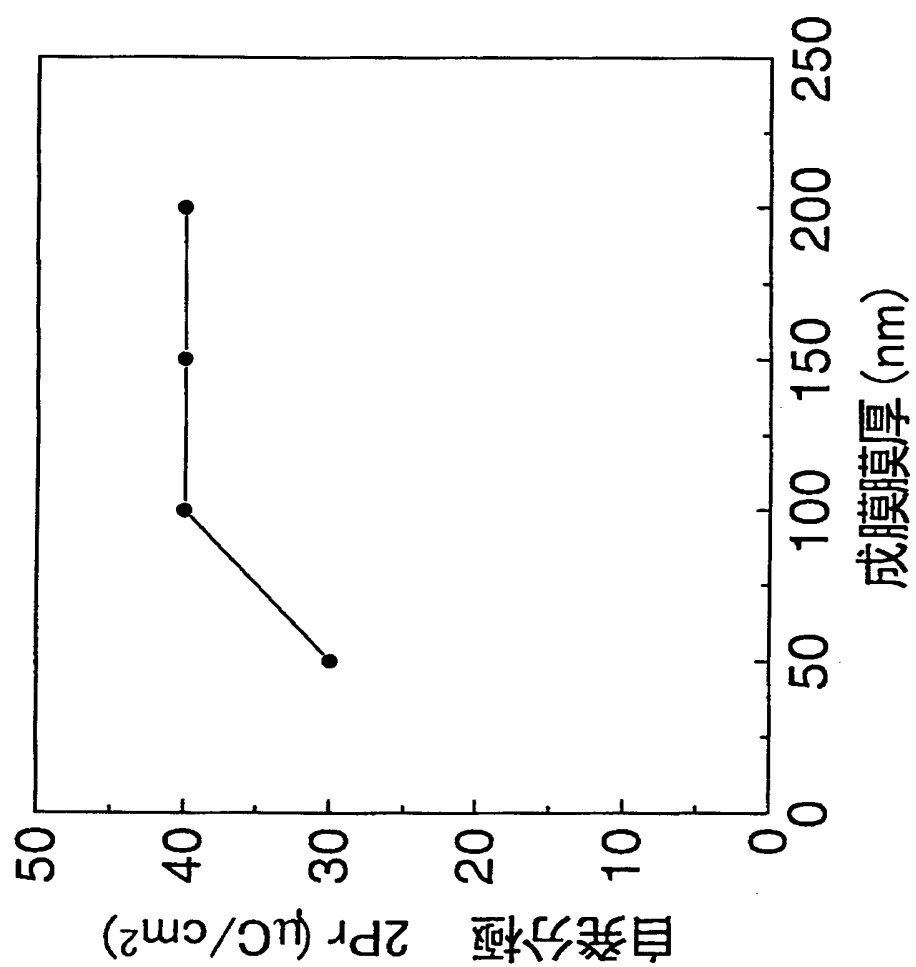
【図 8】



【図 9】

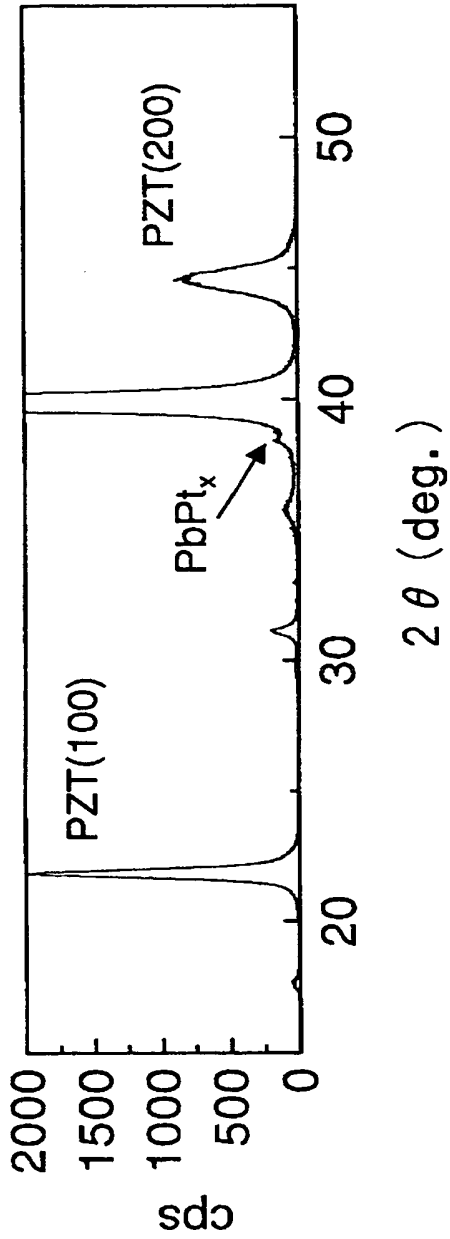


【図 10】

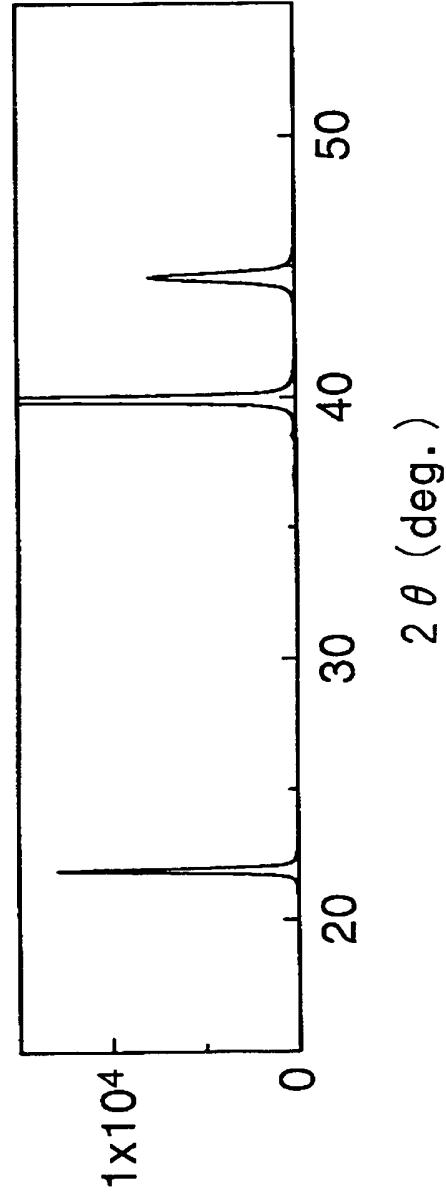


【図 11】

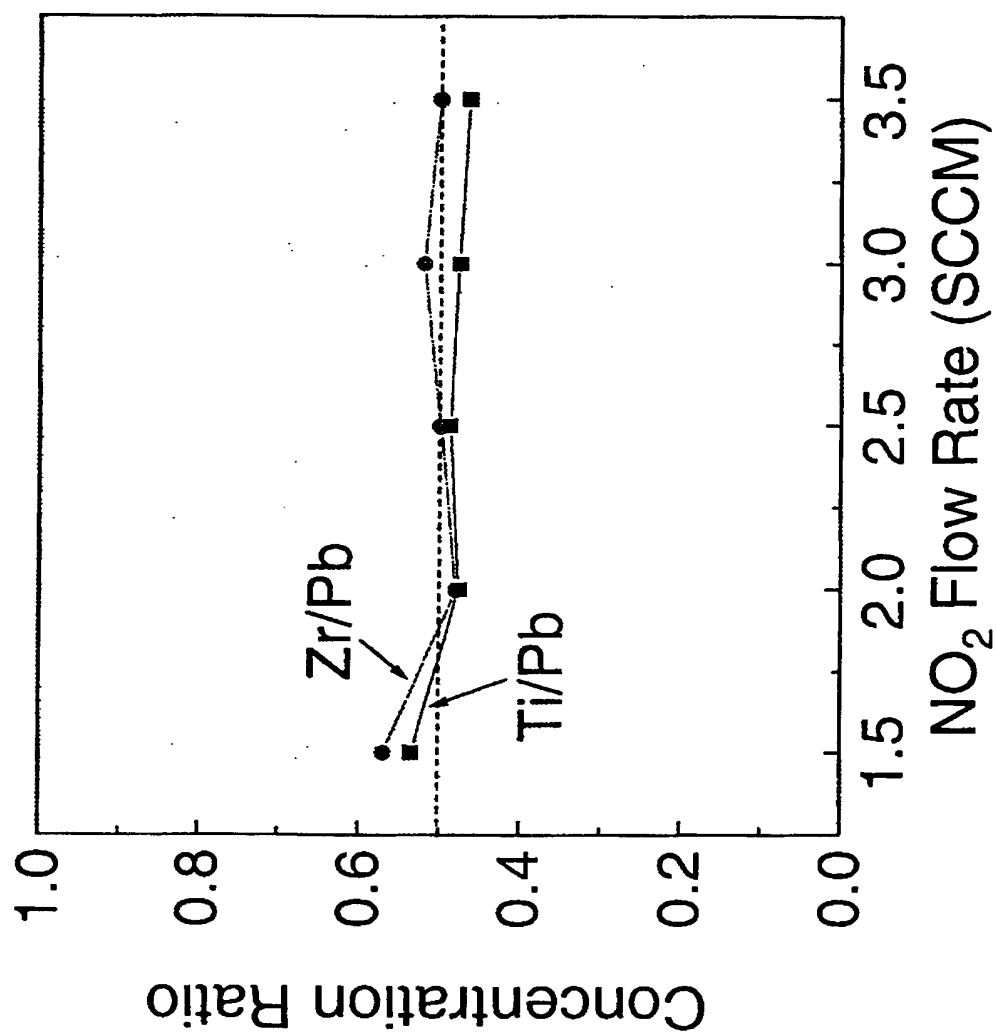
酸化剤として酸素を使った場合



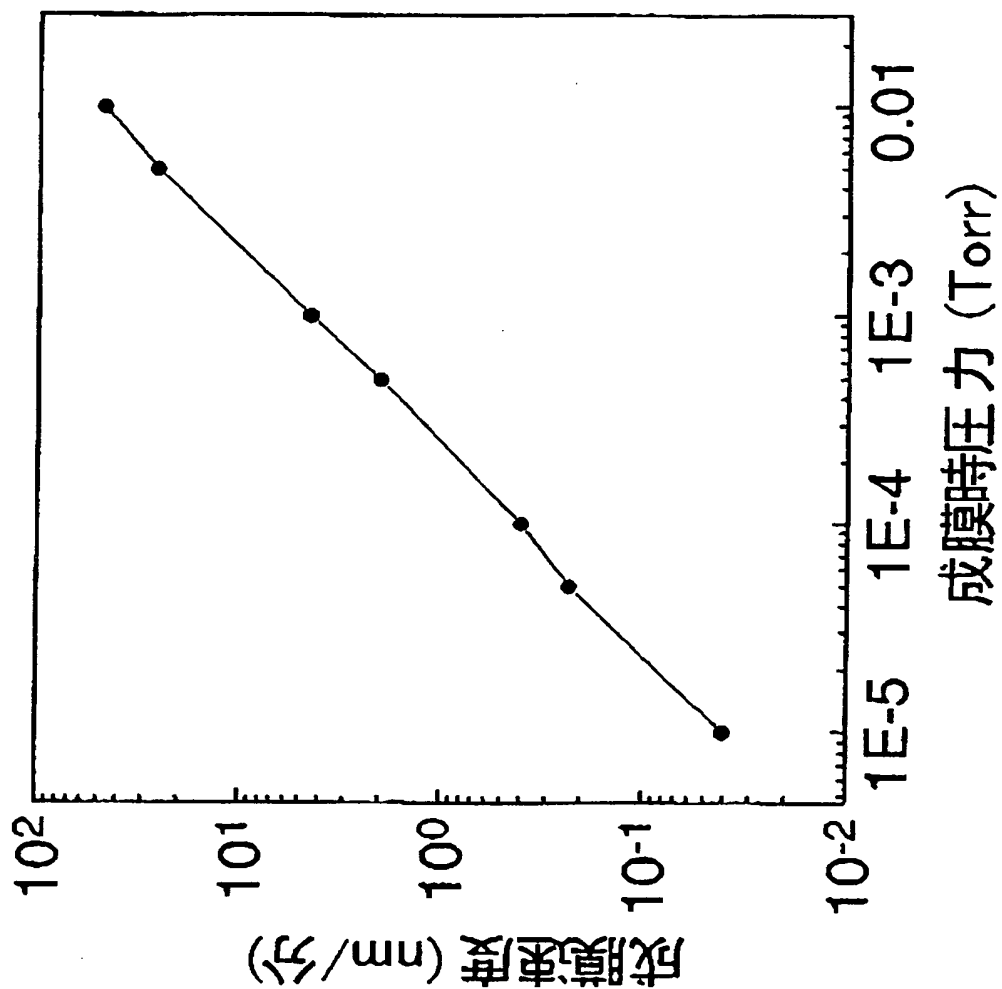
酸化剤として二酸化窒素を使った場合



【図 12】

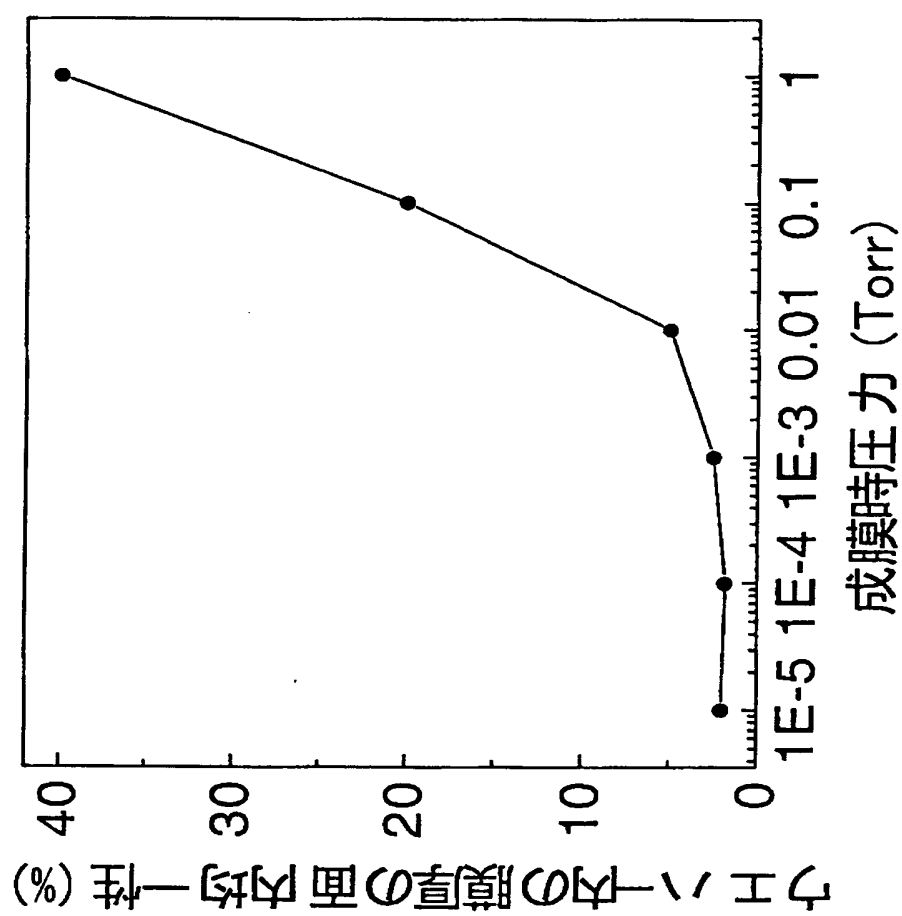


【図 13】

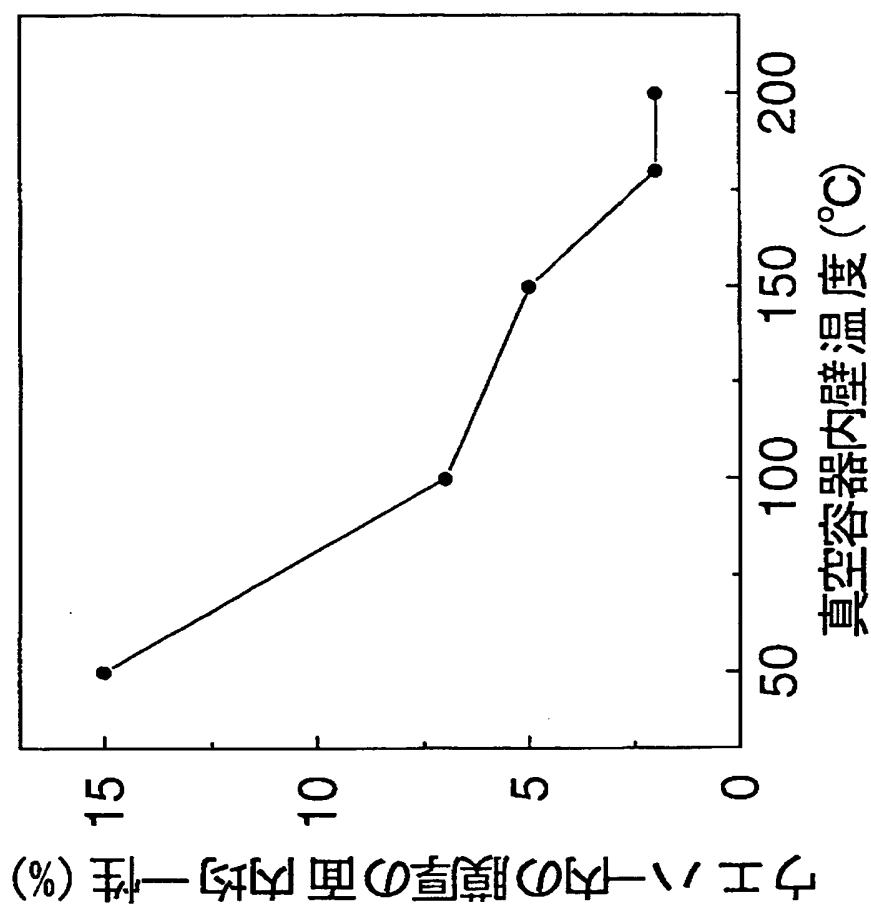




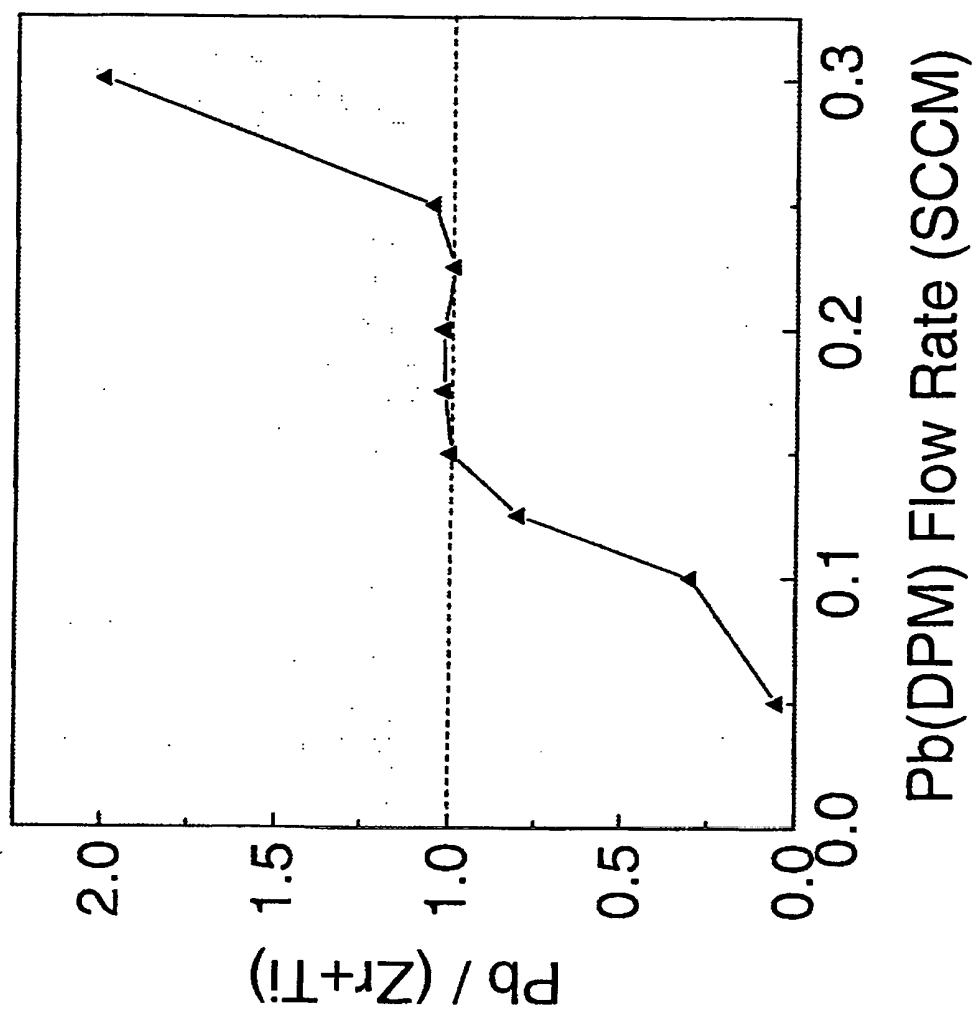
【図 14】



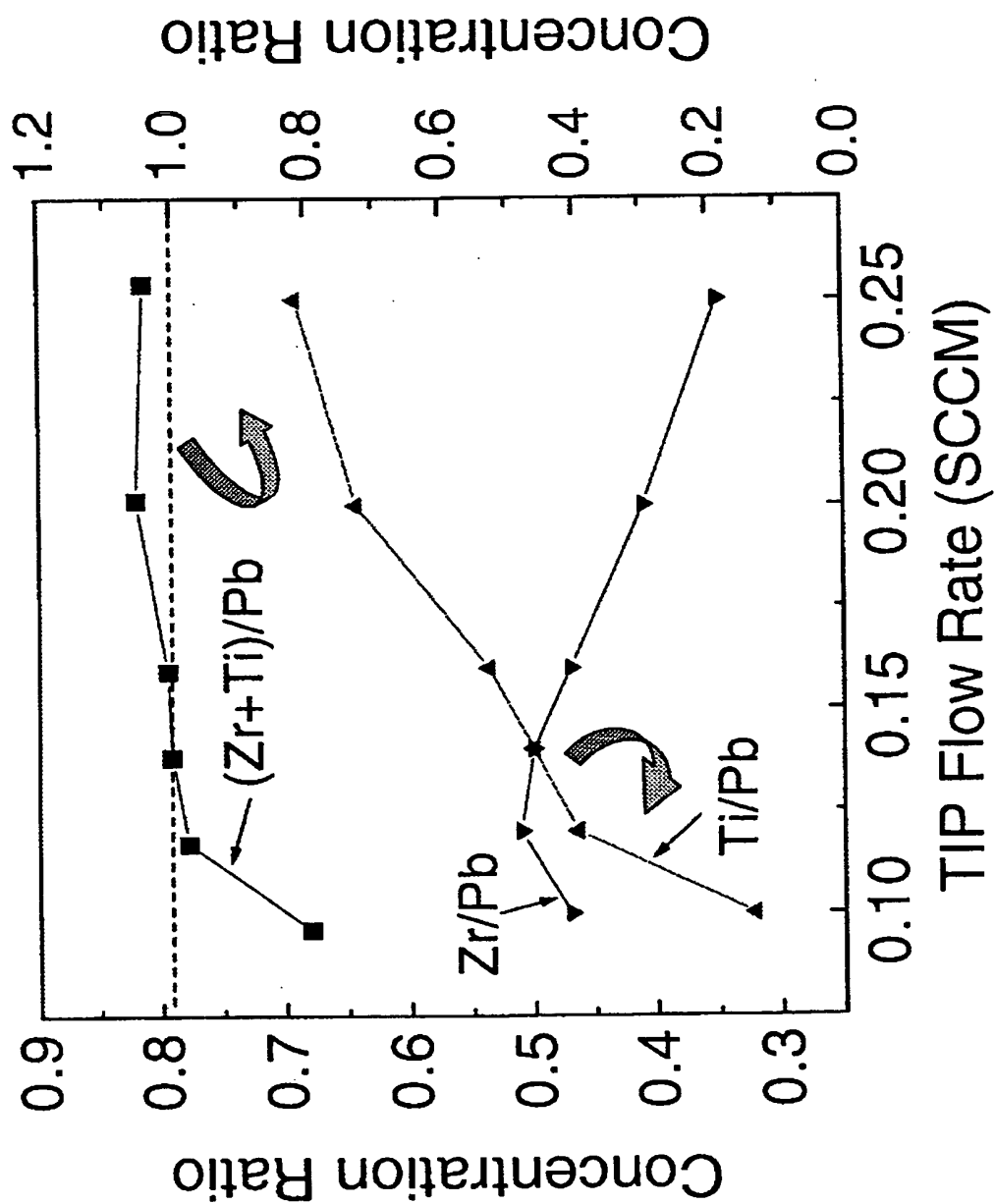
【図 15】



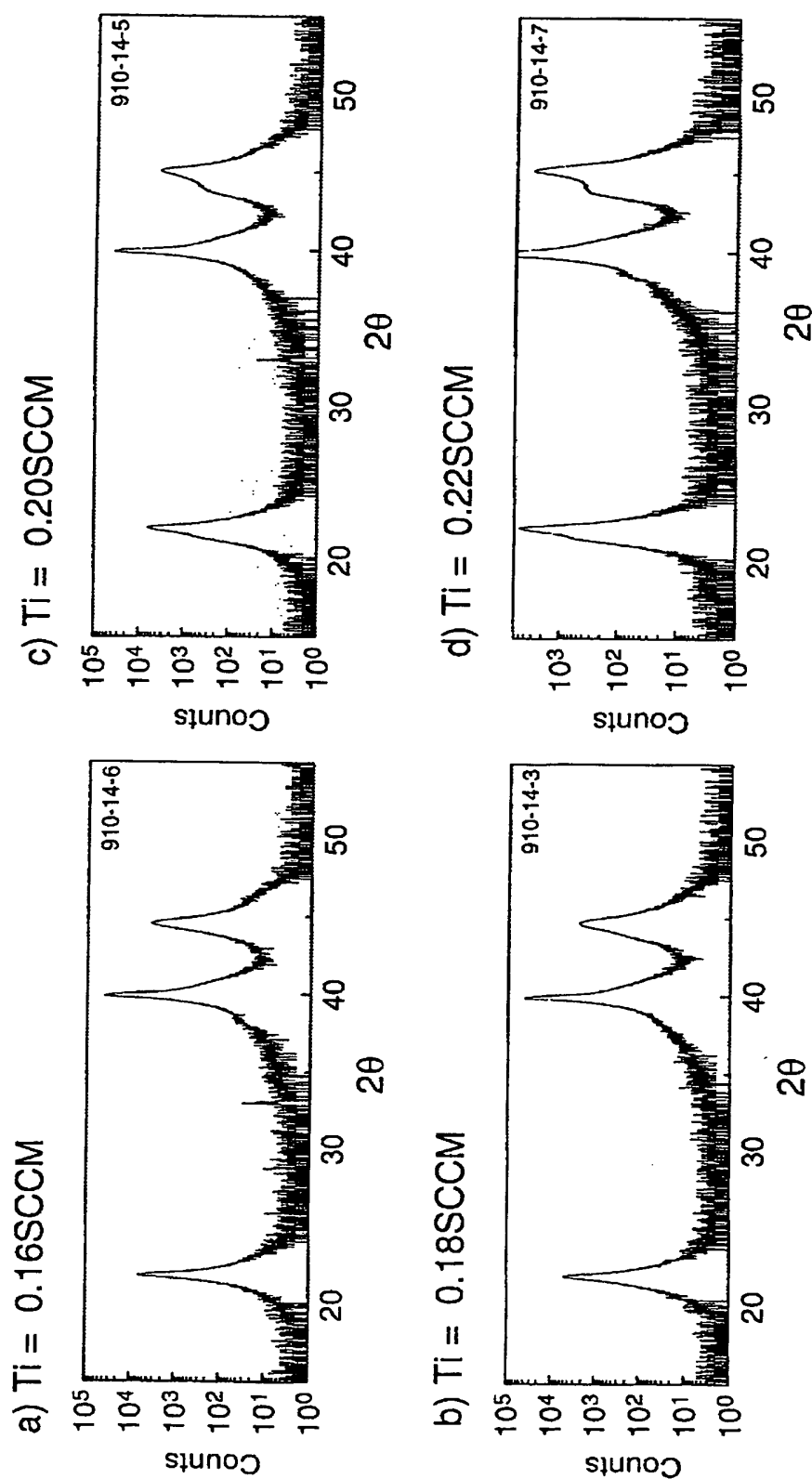
【図 16】



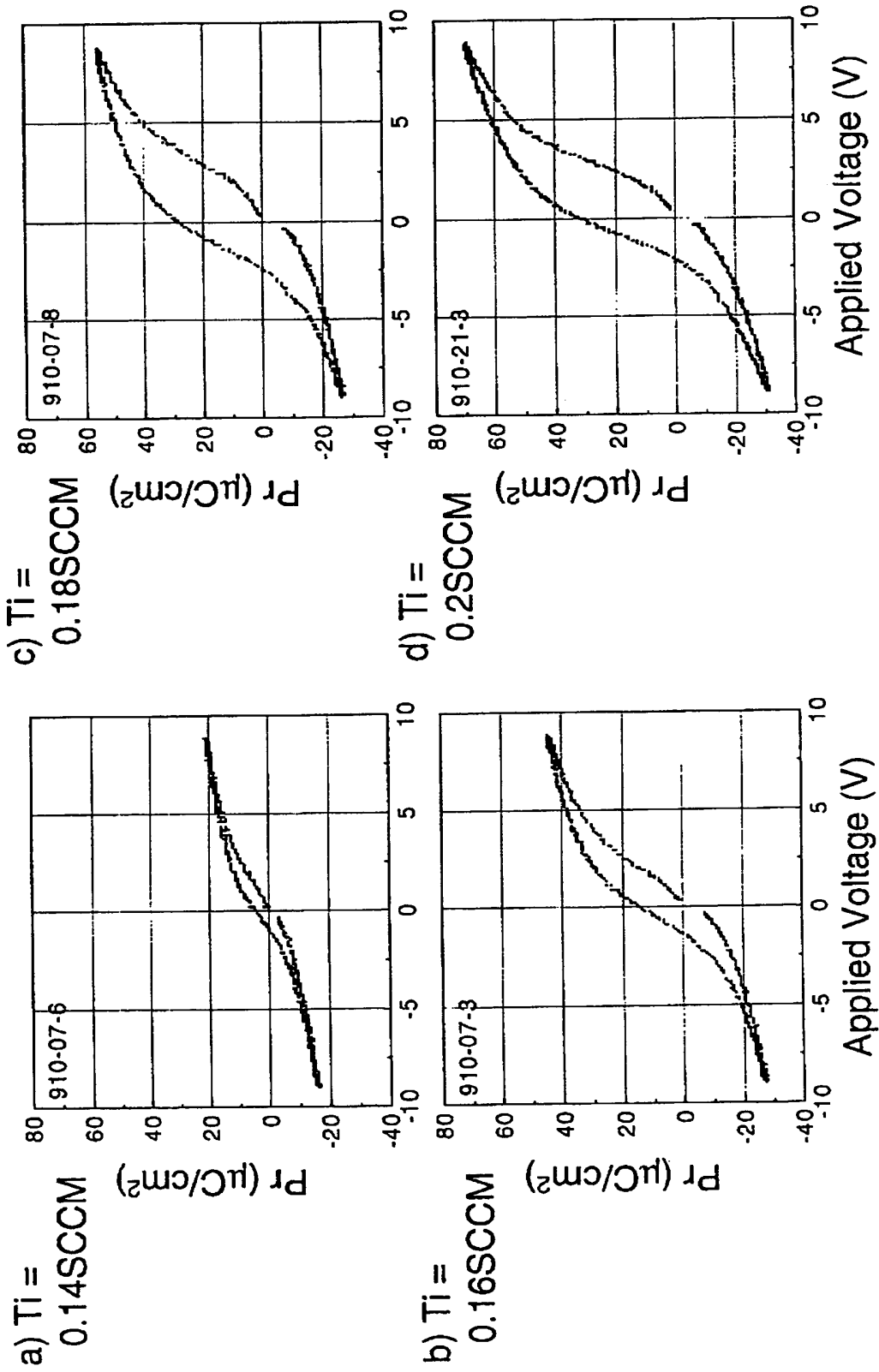
【図 17】



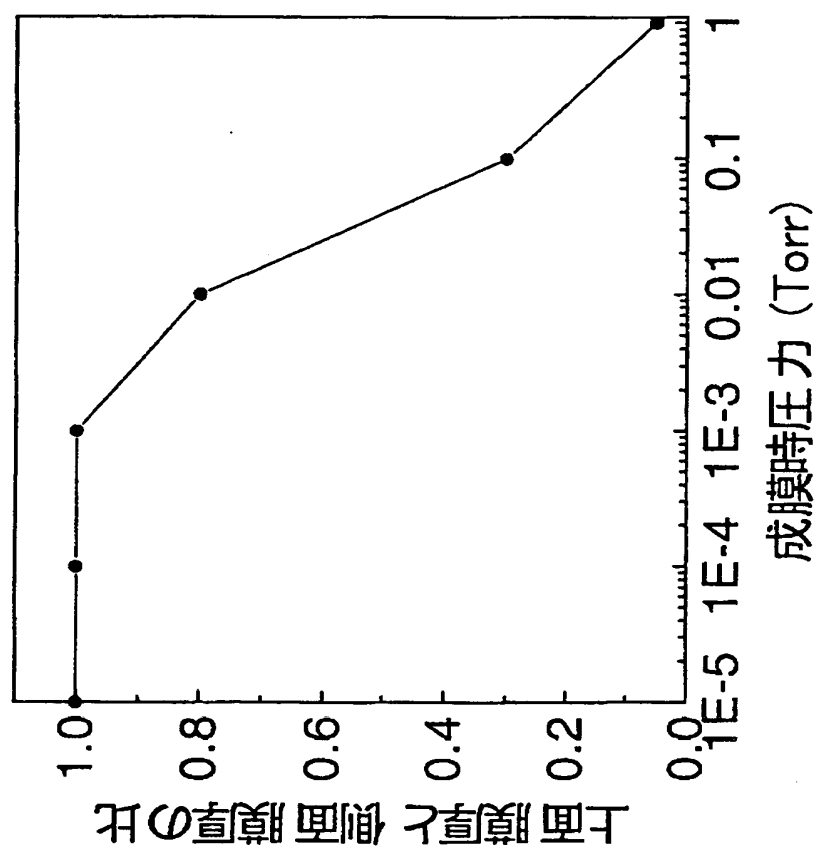
【図 18】



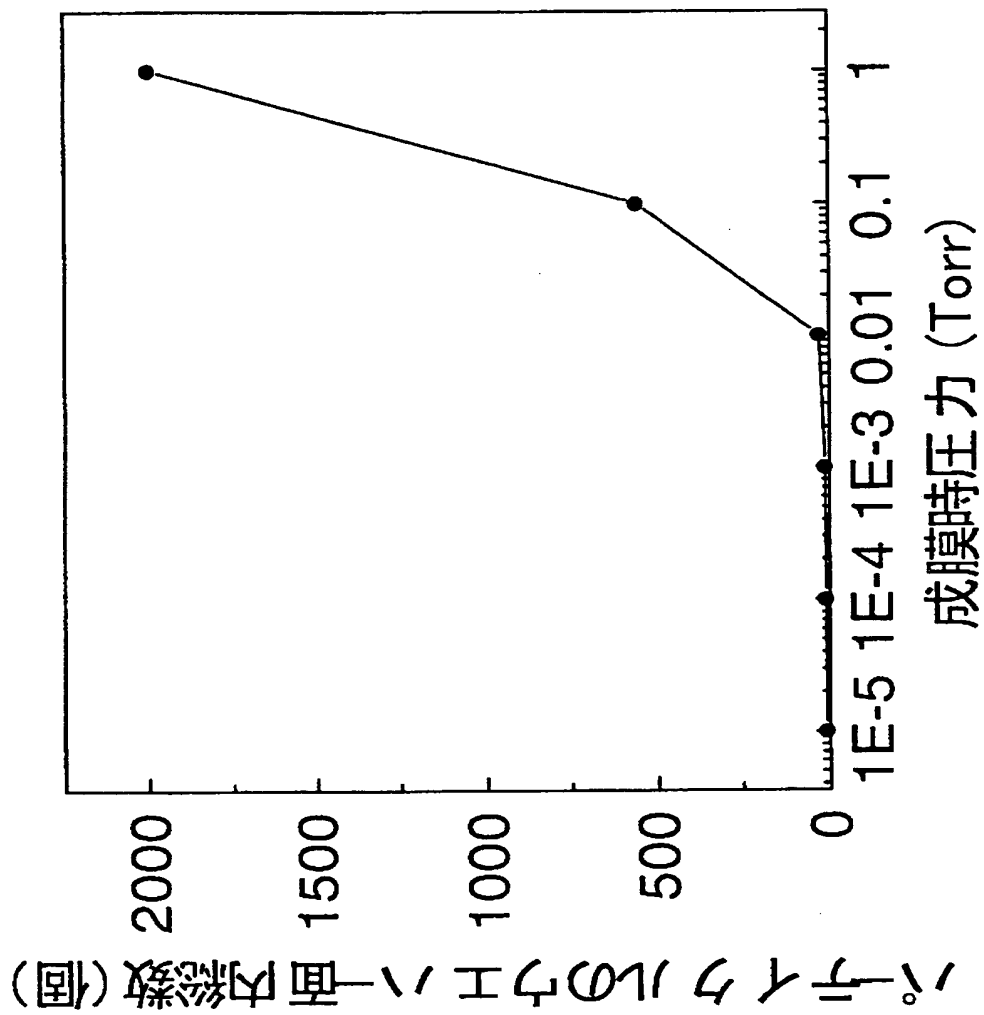
【図 19】



【図 20】

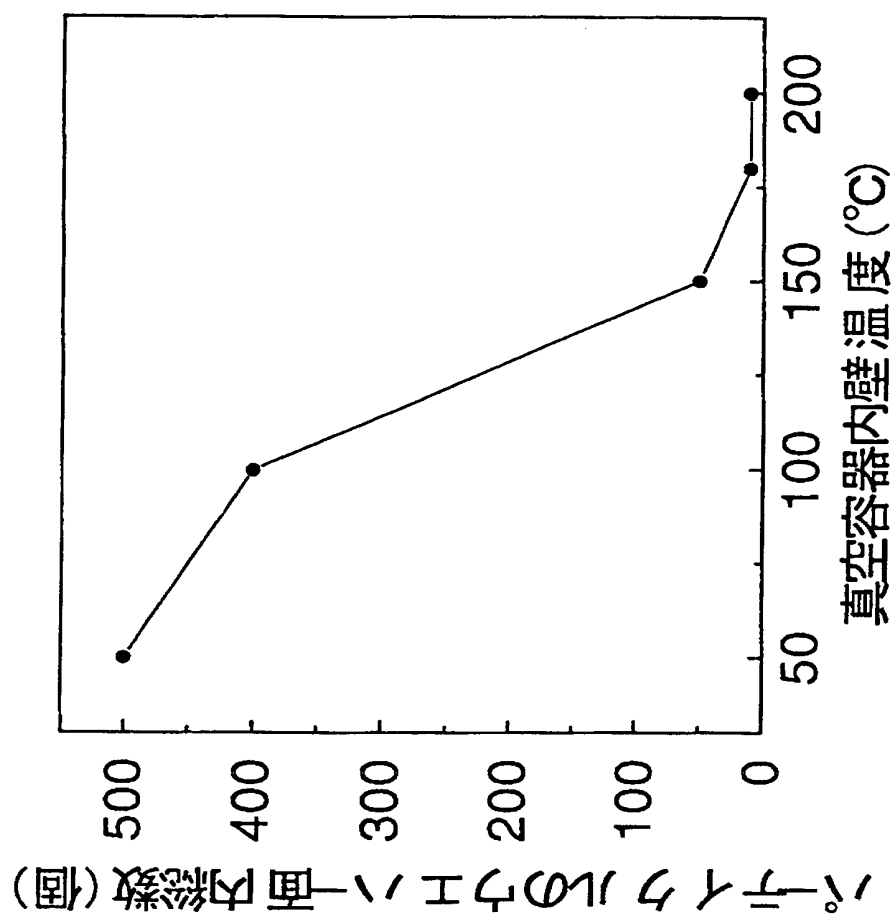


【図21】



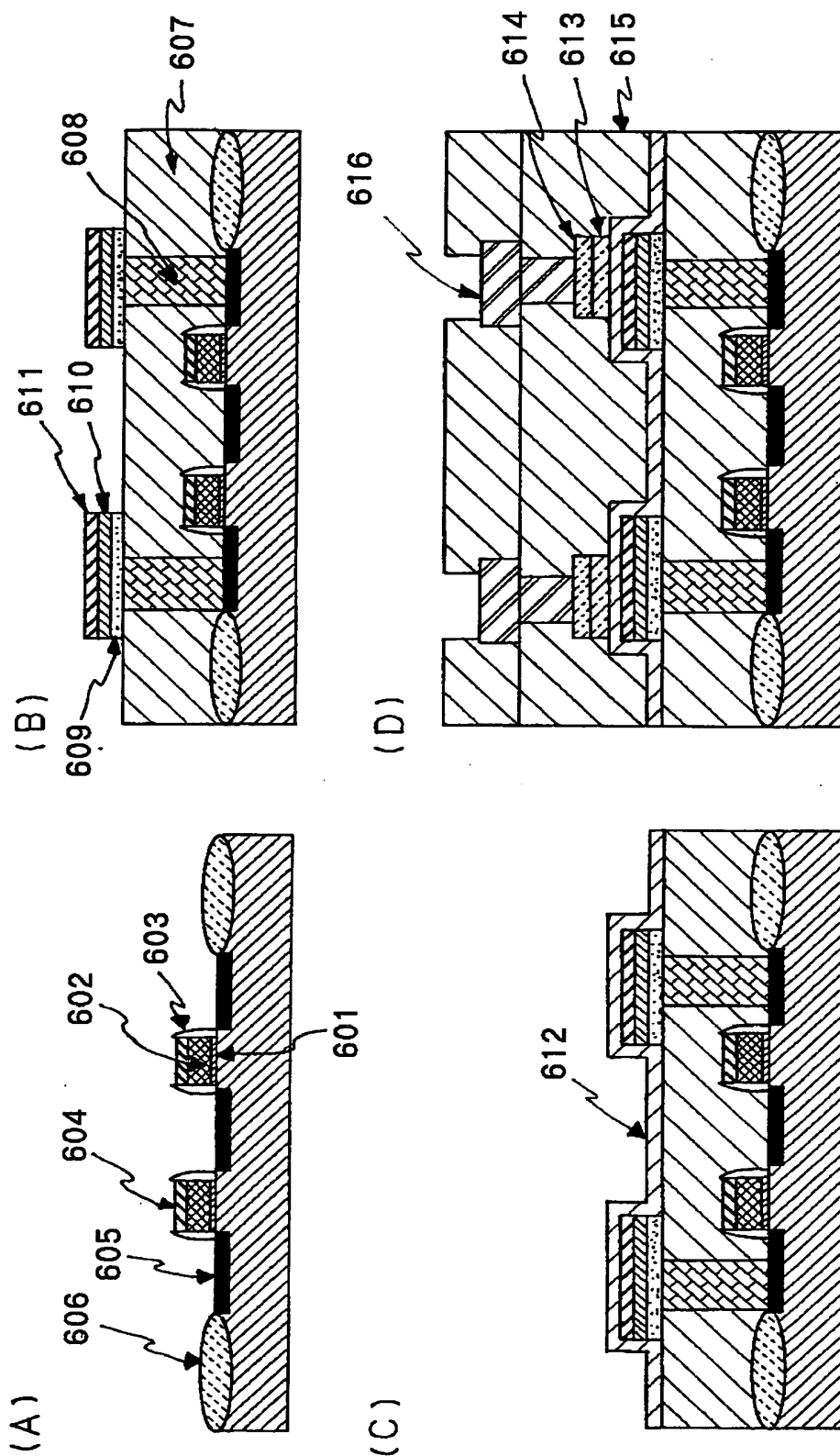


【図 2 2】

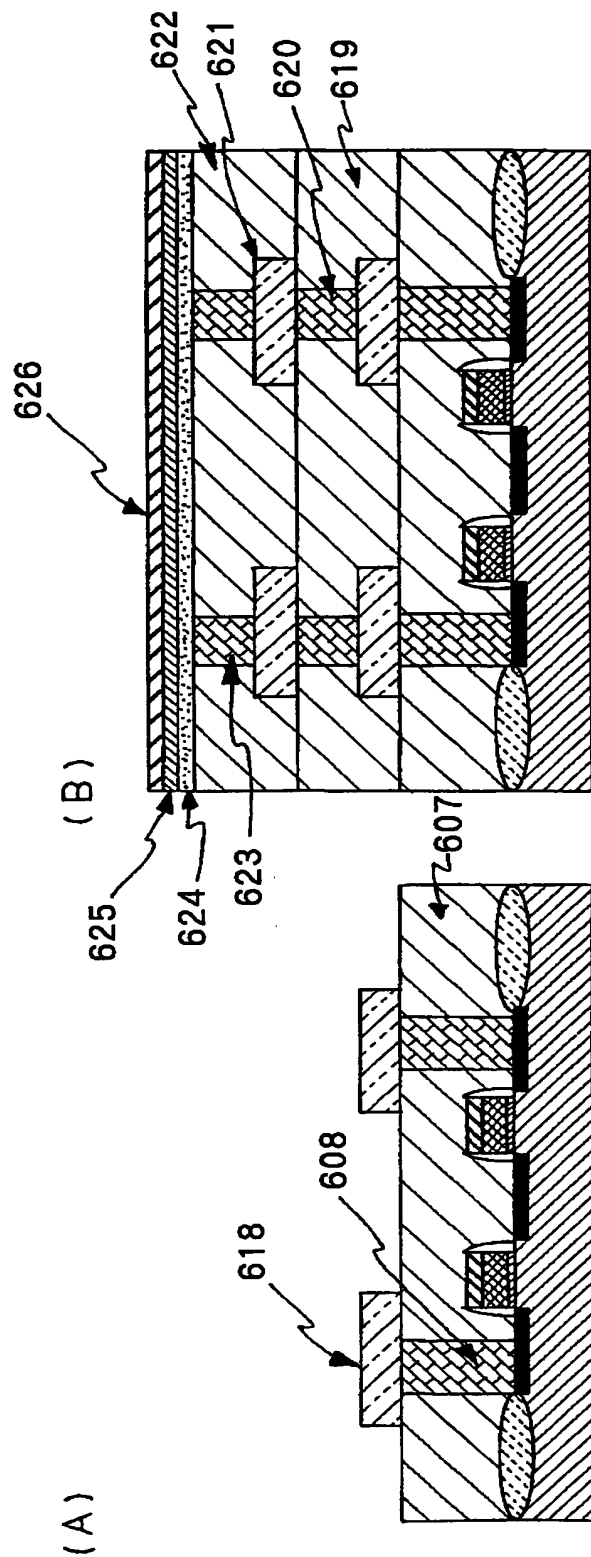




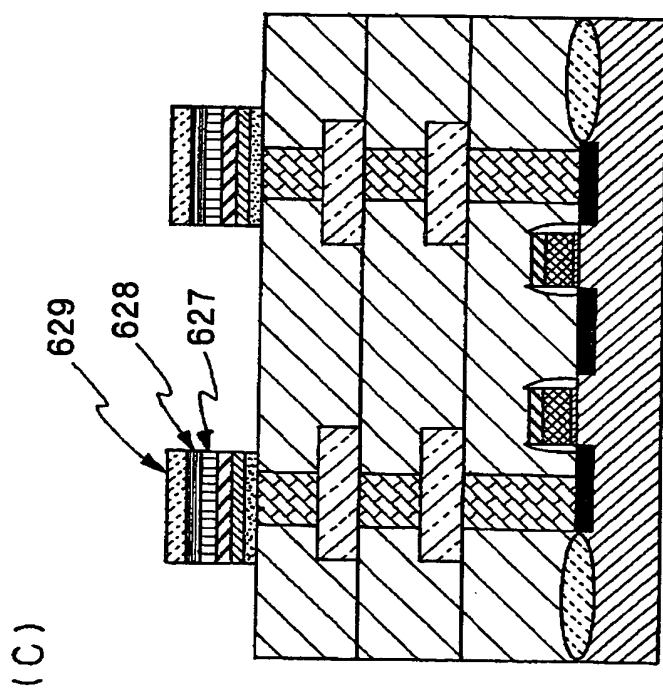
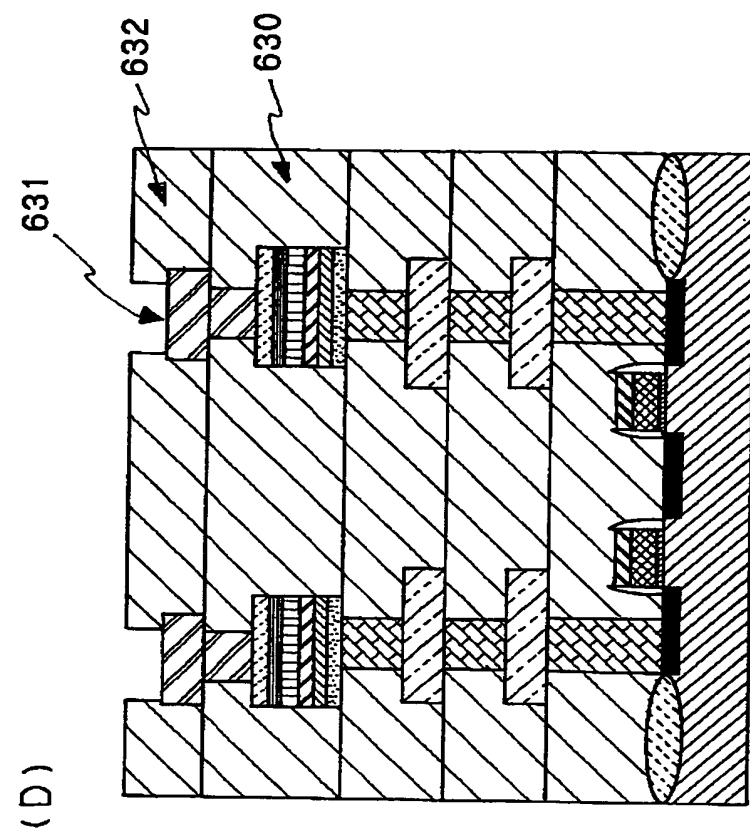
【図 24】



【図 25】



【図 26】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、配向性、結晶性ともに優れた金属酸化物をプラグ上に低温で形成することを可能にする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法を提供することを目的とし、さらに、この気相成長方法を用いて微細化され、高集積化され、多層メタル化された半導体装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板上への有機金属材料ガスを用いた金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、真空容器内に配した基板を加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torr以下で成膜することを特徴とする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100070219

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 若林 忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 克博

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社